ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

142. BAND, 3. HEFT

MIT 14 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1929 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Juli 1929

Printed in Germany

Inhalt.

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

P. Rehbinder und *Fr. L. Krajuschkina*, Benetzungswärmen von Pulvern mit Lösungen grenzflächenaktiver Stoffe und Adsorptionswärmen in Lösungen. (Wärmeeffekte bei Bildung disperser Systeme. II.) (Eingegangen am 10. 6. 29.)

Ernst Wiegel, Über den Mechanismus des katalytischen Zerfalls von Wasserstoffsuperoxyd an kolloidem Silber. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 11. 6. 29.)

Erich Schröer, Untersuchungen über den kritischen Zustand IV. Kritischer Zustand der Äthylätherlösungen. (Mit 9 Figuren im Text.) (Eingegangen am 18. 6. 29.)

Anneliese Niethammer, Permeabilitätsstudien an Pflanzenzellen im Zusammenhange mit der Quecksilberbeizung der Samen. (Eingegangen am 24. 6. 29.)

A. Magnus, Theorie der Gasadsorption. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 15. 6. 29.)

Ole Lamm, Zur Theorie und Methodik der Ultrazentrifugierung. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 20. 6. 29.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisseparate, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf **einseitig** beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf **besonderen Blättern**. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. **Sämtliche** Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. **Tafeln** auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind **nicht** auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, bzw. Herrn Prof. Dr. Simon, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1 oder Herrn Prof. Dr. Drucker, Leipzig C 1, Haydnstr. 1 pt.

Beiträge zur Kenntnis der Mesophasen. (Zwischenaggregatzustände.)

IV. Einige weitere Fälle wässeriger Mesophasen.

Von

H. Zocher und V. Birstein.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 27. 4. 29.)

Von den Seifen bei gewöhnlicher Temperatur in wässeriger Lösung nur Oleate, und zwar deutlich nur die von Kalium und Natrium, Mesophasen. Die Stearate und Palmitate scheiden sich aus wässerigen Lösungen nur kristallisiert ab. Die genannten Mesophasen sind smektisch. Ebenfalls eine smektische Mesophase bildet in wässeriger Lösung das Natriumnaphthenat. Die von NEUBERG beobachtete Gallertbildung bei Zusatz von Amylalkohol zur konzentrierten wässerigen Lösung besteht in der Abscheidung einer smektischen Phase. Das Cetylxanthogenat bildet in konzentrierter wässeriger Lösung bei höherer Temperatur eine smektische Phase mit anomaler Dispersion der Doppelbrechung. Die nematische Phase, welche die Bromphenanthrensulfosäure bei mittlerer Konzentration in wässeriger Lösung bildet, zeigt im Gegensatz zu den übrigen bisher untersuchten nematischen Phasen negative Strömungsdoppelbrechung und bildet Tropfen mit optisch positiven Radien. Beim Lecithin ist nur mit den üblichen technischen Präparaten wasserhaltige smektische Phase zu erhalten, nicht aber mit dem synthetischen reinen Lecithin. Die in vielen Fällen beobachtete diffuse Doppelbrechung ist Gelen oder Solen mit anisotropen Kolloidteilchen zuzuschreiben.

Wie VORLÄNDER gezeigt hat, kann man nur bei Stoffen mit langgestreckten Molekülen Mesophasen erwarten. Zu einer solchen Molekülgestalt gehört unvermeidlich auch eine nicht unbeträchtliche Molekülgrösse, die ihrerseits einen ziemlich hohen Schmelzpunkt bedingt. Deshalb werden reine Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur in der Regel kristallisiert sein. Bildung von Mesophasen bei Zimmertemperatur wird man am ehesten bei Lösungen zu erwarten haben. Wenn eine Substanz, wie das in der vorhergehenden Arbeit beschriebene Salvarsan, eine wässerige Mesophase bilden soll, so muss sie eine gewisse Affinität zum Wasser haben, d. h. mit ihm mischbar sein. Es darf sich also nicht um völlig hydrophobe Stoffe handeln, das Molekül muss hydrophile Gruppen enthalten. Als solche Gruppen sind bekannt: $—SO_3'$ (Sulfogruppe), $—CS_2'$ (Xanthogenatgruppe), $—COO'$ (z. B. bei Seifen) und ähnliches.

Über die so leicht zugänglichen Seifen ist noch nicht viel Eindeutiges bekannt. Während LEHMANN[1]) meinte, aus den wässerigen Lösungen von Ammonoleat eindeutig „flüssige Kristalle" erhalten zu haben, glaubt VORLÄNDER[2]), dass nur gewöhnliche Kristalle sich daraus abscheiden. FRIEDEL[3]) konnte dagegen eindeutig die für den smektischen Zustand charakteristischen Fächerstrukturen und „öligen Streifen" nachweisen. Auch die gewöhnlichen Kernseifen hält FRIEDEL, wenigstens in alkoholischer Lösung, für smektisch. Wir haben verschiedene fettsaure Alkalisalze nochmals geprüft, und zwar die Kalium- und die Natriumsalze der Palmitin-, Stearin- und Ölsäure und Ammonoleat. Letzteres haben wir durch Vermischen von Ölsäure mit konzentriertem Ammoniak erhalten. Die so gewonnene Masse zeigte allerdings keine deutlichen Strukturen, die auf eine wässerige Mesophase schliessen liessen. Wohl konnten wir stark doppelbrechende kugelige Tropfen mit optisch positiven Radien beobachten, was das Vorliegen einer wahrscheinlich smektischen Mesophase beweist. Doch schien es nicht sicher, ob es sich hier nicht um Tropfen mit einem Überschuss an Ölsäure handele, wie sie bei Einwirkung von Ammoniak auf Ölsäure entstehen, und wie die eigentlichen Myelinformen oft im Innern noch isotrope amorphe Ölsäure enthalten. Sonach ist das Vorliegen einer smektischen Phase in Ölsäurelösung wahrscheinlich, nicht in wässeriger Lösung. Die stärker wasserhaltigen Anteile zeigten wohl auch Doppelbrechungen, jedoch nur in der diffusen und unregelmässigen Art, wie deformierte Gele mit anisotropen Kolloidteilchen[4]). Parallel zur Zugrichtung schwingt der schwächer gebrochene Strahl. Die Konsistenz ist auch durchaus die einer Gallerte, und es erscheint sehr wahrscheinlich, dass es sich dabei um eine echte Gallerte handelt, d. h. um ein kolloid-disperses System, das trotz flüssigen Dispersionsmittels in seiner Gesamtheit fest ist. Es ist zu vermuten, dass der disperse Anteil eine Mesophase ist, und zwar eine smektische.

Wesentlich anders verhielten sich die Oleate von Natrium und Kalium. Die Quellungsprodukte waren zwar augenscheinlich auch Gallerten. Durch Erwärmen entstanden sehr hoch konzentrierte klare Lösungen, aus denen sich beim Abkühlen die charakteristischen szepterförmigen Tropfen der smektischen Phase abschieden, in denen, wie stets die stärker gebrochene Schwingung parallel zur Längsachse

[1]) O. LEHMANN, Ergebn. d. Physiol. **16**, 255. 1918. [2]) D. VORLÄNDER, Z. physikal. Chem. **129**, 448. 1927. [3]) G. FRIEDEL, Ann. Phys. **18**, 273. 1922.
[4]) Vgl. z. B. H. ZOCHER und H. W. ALBU, Kolloid-Ztschr. **46**, 27. 1928.

verläuft. Sie waren beim Kalium- wie beim Natriumsalz noch sehr beweglich, liessen sich leicht verteilen und flossen bei Berührung wieder zusammen. Beim Kaliumoleat konnte beobachtet werden, dass auch in der isotropen hochkonzentrierten Lösung Doppelbrechung auftritt, wenn man das Deckglas gegenüber dem Objektträger rasch verschiebt. Es handelte sich dabei nicht etwa um eine Mesophase, deren Achse normal zum Glas stand („Pseudoisotropie" nach LEHMANN, „einachsige Aufrichtung" nach VORLÄNDER), denn auch in konvergentem Licht erwies sich diese Schicht als isotrop. Vielmehr handelte es sich um eine Strömungsdoppelbrechung, wie sie in vielen Solen mit anisotropen Teilchen auftritt. Wahrscheinlich vermag das Kaliumoleat auch Sole zu bilden, deren disperse Phase vermutlich smektisch ist. Die gleiche Erscheinung tritt in den konzentrierten Salvarsanlösungen auf. Wenn sich bereits mikroskopische Tropfen der Mesophase abgeschieden haben, so kann man leicht durch heftiges Reiben zwischen Objektträger und Deckglas die Grösse der Tropfen derart vermindern, dass auch bei stärkster Vergrösserung keine deutliche Struktur mehr zu erkennen ist. Die Dimensionen sind denen der Kolloide wenigstens nahe, doch ist die Stabilität meist gering, denn bald entstehen wieder grosse Tropfen, die meist kugelige Gestalt haben. Sie zeigen sämtlich das gleiche Aussehen zwischen gekreuzten Nicols, ebenso wie die Tropfen des Salvarsans, jedoch sind die Radien optisch positiv. Da alle Tropfen gleich aussehen, bietet jeder von allen Seiten den gleichen Anblick, d. h. die äquidistanten Ebenen, in denen die Moleküle angeordnet sind, bilden konzentrische Kugeln. Die von FRIEDEL eingehend studierten Kegelstrukturen sind also nicht die einzig möglichen inhomogenen Strukturen bei smektischen Phasen. LEHMANN[1]) hat ähnliche Erscheinungen beschrieben, doch handelt es sich bei ihm augenscheinlich um von der Achse her gesehene konische Strukturen mit Kreis und Grade als Unstetigkeitslinie, nicht um isolierte Tropfen.

Bei den Palmitaten und Stearaten des Kaliums wie des Natriums konnten wir keine Andeutung einer Mesophasenbildung bei gewöhnlicher Temperatur in wässeriger Lösung finden. Wohl erhält man beim Untersuchen einer Probe der Seife zwischen Objektträger und Deckglas auch eine Aufnahme des Wassers bei Zimmertemperatur, eine „Quellung". Das so entstehende System ist aber augenscheinlich

[1]) LEHMANN, Fl. Krist. 40. Vgl. auch OSEEN, Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie 20, Heft 2. 1929.

wiederum keine homogene Phase. Die Doppelbrechungen sind darin ungleichmässig verteilt und verlieren sich allmählich nach isotropen Gebieten hin ohne eine scharfe Grenze zu ergeben. Durch Erwärmung kann man hochkonzentrierte klare Lösungen erhalten, aus denen sich beim Abkühlen winzige doppelbrechende Gebilde, anscheinend blättchenförmige Kriställchen abscheiden, die vielfach einander parallel liegen und so Gebiete von mikroskopischen Dimensionen mit einheitlicher, bezüglich der Längsrichtung negativer Doppelbrechung ergeben. Sofern die Kriställchen klein genug sind, kolloide Dimensionen besitzen, hat man diese Systeme auch als Gallerten zu bezeichnen. Die disperse Phase dürfte jedoch hier nicht mesomorph, sondern kristallin sein.

In seinem gesamten Verhalten den Seifen sehr ähnlich ist das Natriumnaphthenat, das ja zum Teil als Seifenersatz benutzt wird. Die Konsistenz der noch nicht mit Wasser versetzten Substanz ist je nach ihrem Reinheitsgrad sehr verschieden. Im unreinen Zustand ist sie pastenartig weich, im gereinigten ziemlich hart und spröde. Die trockene, wahrscheinlich kristalline Substanz zeigt eine Doppelbrechung, die bemerkenswerterweise sehr viel kleiner als die der smektischen Phase ist. Durch Pressen erhält man eine schwach positive Doppelbrechung mit der Achse senkrecht zum Glase, eine Erscheinung, die VORLÄNDER[1]) systematisch an verschiedenen Kristallen untersuchte. Beim Versetzen mit Wasser erhält man eine ziemlich leicht bewegliche smektische Phase, die man als solche an den Fächerstrukturen mit optisch positiven Radien erkennt. Die szepterförmigen Stäbchen erhält man sehr schön durch Eintrocknenlassen zwischen Objektträger und Deckglas. Auch senkrecht zum Glase orientiert sich die smektische Phase leicht beim Eintrocknen.

Wie NEUBERG[2]) gefunden hat, entsteht auf Zusatz von Amylalkohol zu einer 30%igen Naphthenatlösung eine sehr stabile Gallerte. Die Prüfung derselben unter dem Mikroskop zeigt, dass ihre Entstehung die Abscheidung einer smektischen Phase ist. Diese ist leicht zu erkennen an fächerförmigen Gebilden und den sogenannten „öligen" Streifen. Die einzelnen Teile dieser zweiten Phase haben also grösstenteils mikroskopische, nicht kolloide Dimensionen, so dass es sich nicht um eine echte Gallerte handelt.

---

[1]) D. VORLÄNDER und W. SELKE, Z. physikal. Chem. **129**, 435. 1927.

[2]) NEUBERG, Biochem. Ztschr. **17**, 156. 1916.

Als ebenfalls ziemlich seifenähnlich hat HERMANNS[1]) das Cetyl-xanthogenat beschrieben. Wir haben diese Substanz nach der von ihm angegebenen Methode hergestellt. In der Hitze löst sie sich zu sehr hohen Konzentrationen in Wasser. Diese Lösungen werden beim Abkühlen zähe bzw. gallertig, um schliesslich zu einer trüben breiigen Masse zu erstarren. Geringe Konzentrationen zeigen auch dieses Erstarren zu einem Brei, geben aber bei höherer Temperatur nur leicht bewegliche Flüssigkeiten. Offenbar handelt es sich bei dem Erstarren um die Abscheidung eines sehr feinteiligen festen Stoffes. Bevor dieser sich aus den hochkonzentrierten Lösungen abscheidet, kann man vorübergehend sehr gut eine smektische Phase beobachten. Sie stellt sich gewöhnlich senkrecht zum Glase und ist an den sogenannten „öligen Streifen“ leicht zu erkennen, die, wie stets, optisch negativ in bezug auf die Längsachse sind.

Bemerkenswerterweise ist die Dispersion der Doppelbrechung anomal, was an den stark unternormalen Interferenzfarben leicht zu erkennen ist. Die dünnsten Schichten zeigen nicht die bekannte blaugraue, sondern eine braungelbe Farbe. Bei Hinzufügen einer schwachen Doppelbrechung normaler Dispersion (etwa durch Pressen einer über dem Objektiv eingeschobenen Glasplatte) erhält man in der Subtraktionslage ein Übergehen der gelben Farbe in braunrot, violett, dunkelblau und hellblau. Es ist also die Doppelbrechung im Rot wesentlich stärker als die im Blau. Dementsprechend geht auch bei zunehmender Schichtdicke das Weiss der ersten Ordnung nicht in Gelb und Rot, sondern in Blau und Violett über. Die smektische Phase zeigt also die sogenannten Chromozyklitfarben[2]).

Ein derartiges Verhalten findet man oft bei chemisch uneinheitlichen Stoffen, deren Komponenten entgegengesetzte Vorzeichen der Doppelbrechung und verschieden starke Dispersion besitzen. Dass es sich auch hier um ein solches Zusammenwirken zweier Komponenten handelt, wird daraus wahrscheinlich, dass man zuweilen bei der Abscheidung des erwähnten Niederschlags eine Änderung der Interferenzfarbe der dünnsten Schichten von Gelb über Braunrot und Violett in Blau beobachten kann. Schliesslich ist die Doppelbrechung positiv in bezug auf die Längsrichtung und wächst nur nach dem kurzwelligen zu besonders stark an, wodurch übernormale Farben

---

[1]) HERMANNS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 45, 6. 1926. [2]) Vgl. AMBRONN-FREY, Das Polarisationsmikroskop, S. 53. Leipzig 1926.

zustande kommen. Meistens lässt sich diese Veränderung aber nicht beobachten, sondern die Abscheidung macht die Präparate trübe und undurchsichtig. Wenn diese Veränderung der optischen Eigenschaften auf dem Schwächerwerden der Doppelbrechung der einen Komponente (1) beruht, so kann man sagen, dass diese die Doppelbrechung mit der geringeren Dispersion besitzt. Vor Beginn der Abscheidung kompensiert diese Substanz (1) gerade die Doppelbrechung der anderen Komponente (2) im Blau und überwiegt in den anderen Teilen des Spektrums. Im Verlaufe der Abscheidung wird die Doppelbrechung von (1) immer schwächer, so dass im Kurzwelligen die von (2) überwiegt. Der Punkt völliger Kompensation rückt immer weiter nach Rot zu.

Nicht immer ist übrigens die Struktur einer smektischen Phase deutlich, sondern oft ist nur eine diffuse Doppelbrechung sichtbar, die für Gele bzw. flüssiger Sole mit anisotropen Kolloidteilchen charakteristisch ist. Diese zeigt die gleiche anomale Dispersion. Die oft aus den wasserarmen Schmelzen sich abscheidenden Kristalle zeigen normale Dispersion, stellenweise erhält man Erstarrung zu isotropen Gebieten. In dem abgeschiedenen Niederschlag ist keine Anisotropie festzustellen.

Sehr bemerkenswert erscheint auch das Verhalten des Cetylxanthogenats beim Erhitzen mit Benzol, Toluol oder Xylol. Die beim Verreiben des trockenen Xanthogenats mit diesen Flüssigkeiten in der Kälte erhaltenen trüben Suspensionen werden beim Erhitzen glasklar und zähe bzw. gallertig. Durch kräftiges Durchschütteln und Filtrieren durch Glasfrittenfilter erhält man völlig gleichmässige gallertige Sole, die eine ziemlich kräftige negative Fliessdoppelbrechung zeigen. Es steht zu vermuten, dass die disperse Phase eine — vielleicht Lösungsmittel enthaltende — smektische Phase ist. Mikroskopische Gebiete einer Mesophase sind nicht zu beobachten. Es ist übrigens das erste Beispiel eines nicht wasserhaltigen Sols mit starker Fliessanisotropie.

Mit Aceton erfolgt in der Hitze Lösung zu hoher Konzentration, beim Abkühlen scheiden sich gut ausgebildete rhombische Kriställchen aus, die bald zu einem sehr feinkörnigen Pulver zerfallen. Vielleicht handelt es sich um ein nicht stabiles Acetonat.

Auch unter den Sulfosäuren hat man Körper zu erwarten, die mit Wasser Mesophasen bilden. Als eines der ersten Beispiele dafür ist die Bromphenanthrensulfosäure von SANDQUIST[1]) bekannt

[1]) SANDQUIST, LIEBIGS Ann. **126**, 398. 1913.

geworden. FRIEDEL[1]) hat sie bereits genauer untersucht und festgestellt, dass sie bei mittlerer Konzentration eine nematische, bei höherer eine smektische Phase bildet. Wir haben auch diese Substanz hergestellt und können FRIEDELS Befund durchaus bestätigen. Die nematische Phase ähnelt der des Salvarsans ausserordentlich. Im Gegensatz zu dieser bildet sie aber kugelige Tropfen mit positiv doppelbrechenden Radien und die Fliessdoppelbrechung ist bei ihr negativ, d. h. die stärker gebrochene Schwingung verläuft senkrecht zur Zug- oder Fliessrichtung. Danach erscheint die eindeutige Unterscheidung von nematisch und smektisch an der Fliessanisotropie, von der in der vorhergehenden Abhandlung die Rede war, ebensowenig möglich, wie die durch den optischen Charakter der Radien in den einfach radiär strahlig gebauten kugeligen Tropfen, wenn auch dies Verhalten als Wahrscheinlichkeitsmoment zu verwerten sein wird. Bei der smektischen Phase kann man wohl die negative Fliessdoppelbrechung als notwendig ansehen· ebenso wie das positive Vorzeichen bezüglich der Radien in den kugeligen Tropfen.

Die Lagerung in den kugeligen Tropfen ist wahrscheinlich durch die Wirkung der Grenzfläche bedingt, die bei positiven Radien eine Einstellung der optischen Achse senkrecht zur Tropfenoberfläche, bei negativen eine solche parallel dazu ergibt. Die Fliessanisotropie ist aber bedingt durch die Abhängigkeit der Reibung von der gegenseitigen Lagerung der Moleküle, d. h. von ihrer gegenseitigen Kraftwirkung.

Eine Reihe weiterer Fälle von Bildung wässeriger Mesophasen durch Sulfosäuren haben I. E. BALABAN und H. KING[2]) bei einer Reihe von Verbindungen der Naphthylamindisulfosäuren gefunden.

Wir haben nur noch einige Beobachtungen an dem in seiner chemischen Konstitution und seinem physikalischen Verhalten wesentlich von den bisher genannten Stoffen abweichenden Lecithin angestellt. GÖTHLIN[3]) hat bereits betont, dass — wie wohl auch LEHMANN frühzeitig erkannte — das gewöhnliche Lecithin des Handels ebenso wie das hauptsächlich aus Lecithin bestehende Nervenmark, sich in dem Aggregatzustand der sogenannten flüssigen Kristalle befindet, d. h. also mesomorph ist. Von SCHMIDT[4]) wird dagegen die

---

[1]) G. FRIEDEL, Ann. Phys. **18**, 273. 1922. [2]) I. E. BALABAN und H. KING, J. Chem. Soc. London **129**, 3068. 1927. [3]) GÖTHLIN siehe bei SCHMIDT, Z. Mikroskopie **41**, 32. 1924. [4]) W. J. SCHMIDT, Z. wiss. Mikroskopie **41**, 29. 1924.

Ansicht vertreten, dass die Anisotropie auf Parallelordnung feinster Kriställchen (Micelle nach NAEGELI) zustande komme, dass also Systeme vorlägen, wie die von dem einen von uns[1]) entdeckten Taktosole, d. h. jene kolloiden Lösungen mit spontan parallel geordneten kristallinen Einzelteilchen. Da aber die im Lecithin beobachteten Strukturen einerseits mit den Taktosolen sehr wenig Ähnlichkeit besitzen und auch kein Nachweis von Solen mit nicht kugeligen Teilchen zu erbringen ist, andererseits aber die Strukturen die eines smektischen Stoffes sind, dürfte kaum mehr ein Zweifel an der Richtigkeit der Einordnung unter die smektische Mesophase bestehen. Dass nicht innere Spannungen [v. EBENER[2])] die Ursache sein können, hat schon AMBRONN[3]) eingehend dargelegt. Auch die von SPIEGEL[4]) vertretene Meinung, dass die Oberflächenspannung die Anisotropie verursachen, gibt kein befriedigendes Bild. Das von ihm beobachtete Verschwinden der Anisotropie bei Einwirkung verschiedener Narkotika, wie Äther, Chloroform usw., ist zweifelsohne nichts anderes, als der auch durch Erhitzen zu bewirkende Übergang in eine amorphe Phase.

Eine der auffallendsten Erscheinungen ist die Entstehung der sogenannten Myelinformen. Diese stellen aber nicht eine Besonderheit des Lecithins dar, sondern dürften stets beim Zusammentreffen einer smektischen Phase mit der amorphen Phase eines anderes Stoffes auftreten, welcher in die smektische Phase aufgenommen wird. Diese Aufnahme wird meist als Quellung bezeichnet. Es dürfte aber zweckmässig sein, dieses Wort für die Aufnahme eines Lösungsmittels zwischen die Kolloidteilchen eines Gels allein zu gebrauchen. Hier handelt es sich um eine Lösung in einer Mesophase, die dem Wesen nach die gleiche ist, wie die gegenseitige Lösung zweier nicht vollkommen mischbarer amorphen Flüssigkeiten. Z. B. wird man auch die Aufnahme von Wasser in Phenol nicht als Quellung bezeichnen.

Bringt man käufliches Lecithin (Kahlbaum) mit sehr viel Wasser zusammen, so entstehen Tröpfchen, die kaum noch Doppelbrechung zeigen. Sie sind häufig kolloidfein, doch kann man auch Tröpfchen von mikroskopischen Dimensionen beobachten, die sich auf Anisotropie prüfen lassen. Bei sehr intensiver Beleuchtung zeigen sie eine schwache Anisotropie derart, dass die Radien negativ doppelbrechend sind. Vielleicht handelt es sich um eine sehr schwach doppelbrechende

---

[1]) H. ZOCHER, Z. anorgan. Chem. **147**, 91. 1925. [2]) EBENER siehe bei SCHMIDT, loc. cit. [3]) H. AMBRONN, Ber. Sächs. Ges. Wiss. **42**, 414. 1890. [4]) E. A. SPIEGEL, PFLÜGERS Arch. **192**, 225. 1921.

nematische Phase. Um eine rein optische Wirkung der schräg zur Beobachtungsrichtung stehenden Grenzflächen handelt es sich kaum, da gleich grosse Tröpfchen von Phenol in Wasser nicht dergleichen erkennen lassen, obwohl diese Tröpfchen besser sichtbar sind, d. h. der Unterschied der Brechungsexponenten grösser ist. Eine Orientierung der Molekeln an der Grenzfläche, wie sie von LANGMUIR in manchen Fällen nachgewiesen wurde, dürfte sich auch kaum bemerkbar machen. Im Gegensatz zu dem gewöhnlichen Lecithin ist überraschenderweise mit dem reinen synthetischen Lecithin [1]) keine Mesophase zu erhalten [2]). Beim Befeuchten mit Wasser bilden sich keine Myelinformen, beim Erhitzen schmilzt es zu einer amorphen Flüssigkeit, aus der es beim Erkalten in kleinen undeutlichen Blättchen auskristallisiert. Beim Pressen zwischen Glasplatten wird es nahezu optisch einachsig positiv, mit der Achse parallel zur Druckrichtung („erzwungene einachsige Aufrichtung"). Dass es sich hierbei um die Bildung von Deformationsstrukturen handelt, wurde oben auseinandergesetzt. Ähnlich verhält sich das synthetische Kephalin. Auch Vermischen mit Cholesterin führt nicht zur Bildung von Mesophasen.

---

[1]) A. GRÜN und LIMPÄCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 1350. 1926. **60**, 147. 1927. [2]) Eine Probe davon, sowie von Kephalin, hat uns Herr Prof. GRÜN liebenswürdigst zur Verfügung gestellt, wofür ihm bestens gedankt sei.

Beiträge zur Kenntnis der Mesophasen. (Zwischenaggregatzustände.)

V. Über die Beeinflussung durch das elektrische und magnetische Feld.

Von

H. Zocher und V. Birstein.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 4. 29.)

Die dielektrische Anisotropie der nematischen Stoffe ist bei symmetrischer Molekülformel negativ, bei ungleichendiger Formel in den bisher untersuchten Fällen positiv. Auch nematische Systeme vom Cholesteryltypus werden durch das elektrische Feld orientiert. Ihre optische Aktivität wird durch das elektrische Feld vermindert. Bei genügender Feldstärke werden auch smektische Stoffe beeinflusst. Die dielektrische Anisotropie derselben scheint in allen untersuchten Fällen negativ zu sein, selbst wenn sie bei der entsprechenden nematischen Phase positiv ist. Die magnetische Anisotropie scheint stets positiv zu sein.

Auf einen anisotropen Körper müssten elektrische und magnetische Felder eine drehende Kraft ausüben, welche ein Maximum der Dielektrizitätskonstante bzw. der Suszeptibilität parallel zu den Kraftlinien zu stellen sucht. Für den nematischen Zustand ist eine Beeinflussung durch das elektrische Feld seit langem bekannt. Friedel[1]) schloss aus den früheren Beobachtungen, dass die Symmetrieachse (optische Achse) des Raumelements sich stets senkrecht zu den Kraftlinien stellt. Das würde bedeuten, dass in der Achsenrichtung ein Minimum der Dielektrizitätskonstante vorliegt. Die Allgemeinheit dieses Resultats musste schon nach den Untersuchungen von W. Kast[2]) zweifelhaft erscheinen, der die Dielektrizitätskonstante im magnetischen Feld gemessen hat. Bei den einen Stoffen fand er ein Minimum der Dielektrizitätskonstante in der Kraftlinienrichtung, bei anderen ein Maximum. Freilich geht aus den früheren Untersuchungen nicht ganz deutlich hervor, ob in allen Fällen sich die Raumelementachse parallel zu den magnetischen Kraftlinien stellt oder senkrecht dazu. Wir haben nun einige direkte Versuche unternommen, um das Vorzeichen der dielektrischen Anisotropie zu bestimmen. In Analogie zu

[1]) G. Friedel, Ann. de Phys. 18, 273. 1922. [2]) W. Kast, Ann. der Phys. 73, 145. 1924.

der optischen Anisotropie nennen wir einen anisotropen Körper dielektrisch positiv, wenn er in der Hauptvorzugsrichtung ein Maximum der Dielektrizitätskonstante besitzt, magnetisch positiv, wenn er dort ein Maximum der Susceptibilität besitzt. Der Fall eines Minimums in dieser Richtung ist dann als dielektrisch bzw. magnetisch negativ zu bezeichnen.

Die leitende Idee für unsere Versuche war eine plausible Annahme über den Zusammenhang zwischen dielektrischer Anisotropie und Molekülform. Es wird danach in derjenigen Richtung die Dielektrizitätskonstante gross sein, in welcher die Moleküle ein Dipolmoment besitzen. Gleichzeitig wird die VORLÄNDERsche Hypothese angenommen, nach der die Moleküle mit ihrer Längsachse parallel zur Symmetrieachse des Raumelements stehen. Die symmetrisch gebauten Stoffe, wie etwa das Paraazoxyanisol

$$CH_3O-C_6H_4-\underset{\diagdown\, O\, \diagup}{N-N}-C_6H_4-OCH_3$$

besitzen nun jedenfalls kein Dipolmoment in der Längsrichtung, wohl aber kann man ein solches quer dazu vermuten. Danach hat man die nematische Phase derartiger Stoffe als dielektrisch negativ zu erwarten, wie es auch den früheren Ergebnissen entspricht. Bei Molekülen mit ungleichen Enden ist ein Dipolmoment in der Längsrichtung möglich, mithin auch ein positives Vorzeichen der dielektrischen Anisotropie in der nematischen Phase. Tatsächlich besitzen die nach KAST als dielektrisch positiv zu vermutenden Systeme ungleichendige Molekülformeln.

Die folgenden Versuche bestätigen die obige Betrachtungsweise noch eindeutiger. Die Versuche wurden unter den Bedingungen ausgeführt, unter denen die Mesophasen gewöhnlich untersucht werden, nämlich in dünner Schicht zwischen Objektträger und Deckglas auf dem Heiztisch. Die Objektträger wurden zu diesem Zweck zunächst mit einem Platinspiegel überzogen, der durch Erhitzen mit „Glanzplatin“ der Gold- und Silberscheideanstalt hergestellt wurde. Aus diesem Spiegel wurde dann in der Mitte ein Streifen mit einer Breite von etwa $^1/_2$ bis 1 mm herausgekratzt. Die beiden übrigbleibenden Spiegelteile dienten als Elektroden und konnten mit verschiedenen Stromquellen durch aufgeklebte Stanniolstreifen verbunden werden.

Untersucht man in dieser Weise *p*-Azoxyanisol und *p*-Azoxyphenetol, welche sich mit ihrer Anisotropieachse parallel zu der

Glasfläche stellen, so findet man bei Anlegen von 12 Volt keine merkliche Änderung. Bei 120 Volt tritt deutlich die bekannte Drehung der Fäden, längs welcher sich die Anisotropierichtung unstetig ändert[1]), parallel zu den Kraftlinien ein. Zu diesen Fäden stehen ja die Moleküle senkrecht, also auch zu den Kraftlinien. Bei 1000 Volt ist dieses wieder nicht mehr deutlich zu beobachten, weil dann eine lebhafte Strömung einsetzt, die höchstwahrscheinlich der Aufladung und der dadurch bewirkten Abstossung bzw. Anziehung einzelner Raumelemente zuzuschreiben ist.

Genau ebenso verhält sich auch das Anisaldazin

$$CH_3OC_6H_4CH=N-N=CHC_6H_4OCH_3,$$

das also auch zu den Stoffen mit dielektrisch negativer nematischer Phase zu zählen ist.

Wesentlich anders sind jedoch die Beobachtungen am Äthoxybenzalaminozimtsäureäthylester

$$C_2H_5O-\langle\quad\rangle-CH=N-\langle\quad\rangle CH=CH-COOC_2H_5.$$

Die nematische Phase dieses Stoffes stellt sich sehr leicht senkrecht zu der Glasfläche. Dadurch ist die Empfindlichkeit des Nachweises einer Orientierungsänderung sehr gesteigert, denn zwischen gekreuzten Nicols würde diese als eine Aufhellung des vorher schwarzen Gesichtsfeldes zu beobachten sein. Schon bei Anlegen einer Spannung von 12 Volt tritt tatsächlich mitunter eine solche ein; bei 120 Volt ist sie sehr stark. Daraus allein kann man schon folgern, dass diese Phase dielektrisch positiv sein muss; denn wäre sie negativ, so würde sie bereits so stehen (Achse senkrecht zu den Kraftlinien), wie das Feld es verlangt, und ein Grund zu einer Veränderung wäre nicht gegeben. Bei schwacher Feldstärke überzeugt man sich aber auch noch leicht mit Hilfe des Gips Rot I. Ordnung, dass die stärker gebrochene Schwingung parallel zu den Kraftlinien verläuft, also dass sich die Achse nach diesen zu neigt. In welcher Weise dies geschieht, zeigte sich besonders deutlich bei einigen Versuchen, welche — was wohl unwesentlich ist — mit einem Goldspiegel ausgeführt wurden. An den Stellen, wo der Metallbelag dünn genug war, um die nematische Phase hindurch erkennen zu lassen, zeigte die meist beobachtete starke Doppelbrechung im parallelen Licht, dass dort die optische Achse häufig parallel zu der Grenzfläche stand, nicht senkrecht, wie zu dem

[1]) Vgl. Mitteilung II.

Glase. Immer ist dies allerdings nicht der Fall, sondern es finden sich auch Gebiete, in denen die Achse senkrecht zum Goldbelag steht. Gewöhnlich zeigen auch die Ränder des durch Auskratzen entstandenen Spalts einen hellen Saum zwischen gekreuzten Nicols. Bei Anlegung der Spannung von 240 Volt breiten sich diese beiden hellen Streifen aus, bis sie sich ungefähr in der Mitte treffen. Dort entsteht eine dunkle Naht, die auch im natürlichen Licht sichtbar bleibt. Im polarisierten Licht (nur mit Polarisator oder Analysator) ist diese dunkle Linie nur sichtbar, wenn die Schwingungsrichtung des Lichts senkrecht zu der Linie verläuft. Nur wenn man das Feld längere Zeit einwirken lässt, wird diese Konfiguration verdrängt durch Gebiete, welche ebenfalls von feinen Grenzlinien umzogen sind. In diesen Gebieten liegt offensichtlich die optische Achse auch an der Glasoberfläche parallel zu dieser. Dem entspricht, dass in ihnen beim Ausschalten des Feldes die Doppelbrechung nicht wie in den anderen Teilen des Gesichtsfeldes sofort zurückgeht, sondern die Grenzen dieser Gebiete werden enger und enger, bis die Achse schliesslich wieder überall senkrecht zur Glasoberfläche steht. Steigert man die Spannung langsam von 0 auf 200 Volt, so werden die hellen Streifen an den Elektroden allmählich immer breiter, bis sie in der erwähnten schwarzen Linie zusammenstossen. Beobachtet man die Ausdehnung der hellen Ränder unter der Feldrichtung im konvergenten Licht, so sieht man keine eindeutige Verschiebung des dunklen Kreuzes. Vielmehr verschiebt sich eine allgemeine Aufhellung nach dem beobachteten Spaltrand zu in das Gesichtsfeld herein, sofern man die hintere Brennebene des Objektivs direkt betrachtet. Entfernt man nicht das Okular, sondern schaltet die BERTRANDsche Hilfslinse ein, so erfolgt natürlich die entgegengesetzte Verschiebung der Aufhellung. Diese Beobachtung bedeutet, dass die Achse sich nicht in einer bestimmten Richtung umlegt, sondern wohl in der Nähe des Objektträgers in umgekehrter Richtung wie in der Nähe des Deckglases. Die dunkle Linie in der Mitte ist einer dieser bekannten Fäden, an denen sich die Richtung unstetig ändert, und zwar ist das Symbol Unstetigkeit +2 oder —2, je nachdem, ob die Achsenrichtungen von ihr überall ungefähr radiär ausstrahlen oder nur in manchen Richtungen. (Des genaueren findet man diese Anordnungen in der Mitteilung II durch Fig. 2b und 2f wiedergegeben.)

Dieses Verhalten erwies sich völlig unabhängig davon, ob die Kraftlinien die eine Richtung besassen oder die entgegengesetzte.

Sogar die Verwendung von Wechselspannungen (220 Volt) mit 50 Wechsel pro Sekunde liess die Erscheinungen in der gleichen Weise und der gleichen Stärke eintreten. Hieraus ist wohl zu schliessen, dass die nematische Phase nicht polar, sondern nur anisotrop ist, d. h. die Achsenrichtung ist vor- und rückwärts gleichwertig. Für die molekulare Struktur des Raumelements würde das heissen, dass die Rotationsperiode π und nicht $2\,\pi$ ist, d. h., dass ebensoviel Moleküle die eine Richtung besitzen wie die entgegengesetzte.

Ganz ähnlich verhielt sich der nur nematisch stabile Äthoxybenzamino-α-methylzimtsäureäthylester

$$C_2H_5O-C_6H_4\underset{H}{C}=N-C_6H_4-\underset{H}{C}=\underset{CH_3}{C}-C\Big\langle{}^{O}_{OC_2H_5}\ .$$

Nur war eine Beeinflussung durch eine Spannung von 12 Volt kaum zu beobachten.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten des Äthoxybenzalamino-α-methylzimtsäureaktivamylesters

$$C_2H_5O-C_6H_4-\underset{H}{C}=N-C_6H_4-\underset{H}{C}=\underset{CH_3}{C}-C\Big\langle{}^{O}_{OC_5H_{11}}\ ,$$

sowie der entsprechenden Äthylverbindung (statt Methyl). Diese beiden Stoffe bilden eine verdrillte nematische Phase, wie die Cholesterylester. In den untersuchten Präparaten war zunächst im gerade durchfallenden Licht keine Doppelbrechung, sondern nur die bekannte enorme optische Aktivität zu erkennen. Wie zu erwarten war, ergab die Potentialdifferenz von 120 Volt noch keine sichtbare Beeinflussung; denn nach den bisherigen Versuchen urteilte FRIEDEL, dass Stoffe vom Cholesteryltypus durch das elektrische Feld nicht beeinflusst würden. Bei Anwendung einer Spannung von 1000 Volt trat jedoch bei beiden Stoffen eine deutliche Doppelbrechung auf, und zwar verlief die stärker gebrochene Schwingungsrichtung parallel zu den Kraftlinien. Die Orientierung ist also die gleiche, wie bei den beiden zuvor erwähnten Stoffen, und das Raumelement wäre als dielektrisch positiv zu bezeichnen. Allerdings ist die Gesamtheit von Raumelementen, zu der sich die optisch positiven nematischen Elemente verdrillt zusammenlagern, und die als solche optisch negativ ist, auch als dielektrisch negativ zu bezeichnen.

Eine weitere Beobachtung ist noch von besonderem Interesse. Während die Doppelbrechung von Äthoxybenzalamino-α-äthylzimtsäureaktivamylesters unter dem Einfluss des elektrischen Feldes entsteht, nimmt die Drehung der Schwingungsrichtung des Lichts ganz erheblich ab. Beim Ausschalten des Feldes verschwindet die Doppelbrechung wieder, und die Aktivität tritt in ihrer ursprünglichen Stärke wieder auf. Diese Beobachtung ist analog der von VIETH[1]) gemachten, nach der die Aktivität im Magnetfeld stark geschwächt wird. Beides beruht jedenfalls darauf, dass die nematischen Raumelemente, die ohne Feld gegeneinander verdrillt liegen, durch die elektrische oder magnetische Kraft zu den Kraftlinien und damit zueinander parallel gezogen werden, so dass die Verdrillung zum Teil aufgehoben wird.

An den smektischen Körpern hat man bisher noch keine Beeinflussung durch das elektrische Feld feststellen können. Bei der von uns gewählten Methode gelingt dies aber unter Anwendung einer Spannung von 1000 Volt in allen Fällen, wo die Beweglichkeit des Systems nicht zu gering ist, d. h. die Viscosität gegenüber den kontinuierlich ausführbaren Bewegungen, bzw. die Elastizität gegenüber den diskontinuierlich auszuführenden Bewegungen nicht zu gross ist (vgl. Mitteilung Ib). Der *p*-Azoxybenzoesäureäthylester bildet nur eine smektische Phase. Legt man an diese eine Spannung von 1000 Volt (Elektrodenabstand $^1/_2$ bis 1 mm), so findet bald eine Veränderung der zuvor sichtbaren Konfiguration statt. Die ursprünglichen konischen Strukturen werden durch neu entstehende verdrängt, die sämtlich ziemlich genau parallel zum Spalt, also senkrecht zu den Kraftlinien stehen. Sie sind auch gewöhnlich sehr langgestreckt. Die beigefügte Mikrophotographie Fig. 1 zeigt zwischen gekreuzten Nicols die ungeordnete Lage der charakteristischen Ellipsen vor Anlegung der Spannung, Fig. 2a nach Ordnung durch das Feld zwischen gekreuzten Nicols nahezu in Auslöschungsstellung, Fig. 2b mit nur längs dem Spalt schwingendem Licht. Aus dieser Art der Einstellung hat man wohl zu entnehmen, dass das smektische Raumelement dielektrisch negativ ist. Dies hat man auch nach dem Vorausgeschickten in Anbetracht der symmetrischen Molekülformel zu erwarten. Die im Feld aufgetretene Ordnung bleibt nach Ausschaltung desselben erhalten. Die elastische Deformation der konischen Strukturstörungen ist nur gering.

---

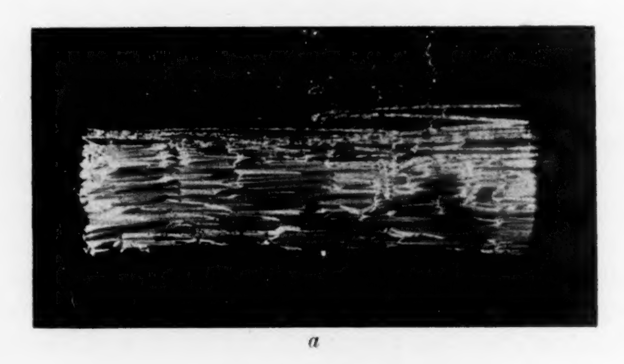
[1]) G. VIETH, Physikal. Ztschr. **11**, 526. 1910. **12**, 546. 1911.

Genau ebenso verhält sich der *p*-Azoxyzimtsäureäthylester, nur dass die Beobachtung infolge der notwendigen starken Erhitzung und der damit verbundenen Zersetzung nicht ganz so bequem ist.

Die nematische Phase des Äthoxybenzalaminozimtsäureäthylesters geht beim Abkühlen ebenfalls in eine smektische über. Lässt man diesen Übergang in einem Feld von etwa 300 Volt pro Millimeter erfolgen, so stehen die Ellipsen parallel zu den Kraftlinien. Freilich kann man sich dabei nicht sicher darüber sein, ob diese Ordnung nicht eine sekundäre ist, die nur eintritt, wenn die nematische Phase bereits diese Ordnung besitzt. Es ist ja bekannt, dass die Achsenrichtung der smektischen Phase oft mit der der nematischen übereinstimmt, aus welcher sie entstand. Lässt man die Abscheidung der smektischen Phase ohne Feld beginnen, so dass die stäbchen- (oder szepter-) förmigen Tröpfchen derselben in allen möglichen Lagen vorkommen, so kann man bei Einschalten des Feldes sehr deutlich die Drehung der zunächst senkrecht zu den Kraftlinien stehenden Tropfen in die dazu parallele Lage beobachten. Auch dies kann eine sekundäre Wirkung sein, welche auf der Einstellung zu der orientierten nematischen Phase beruht. Eine solche gegenseitige Einstellung kann leicht auf Grund der Grenzflächenspannung erfolgen, die jedenfalls ein Minimum bei Parallelstellung hat. Hat man die Umwandlung in den smektischen Zustand ohne Feld vollständig werden lassen, so ist die Konfiguration der konischen Störungen so stabil, dass man auch mit einer Spannung von etwa 400 Volt pro Millimeter keine Veränderung beobachten kann. Bei Anlegen einer Spannung von 1000 Volt an die rein smektische Phase beobachtet man leicht eine Umordnung der Art, dass in grossen Gebieten alle Ellipsen senkrecht zum Feld stehen. Diese Umordnung erfolgt ebenso wie bei dem *p*-Azoxyzimtsäureäthylester nicht in der Art, dass schon vorhandene Ellipsen gedreht werden, sondern dadurch, dass neue an einzelnen Punkten reihenweise entstehen, die die alten verdrängen. Danach scheint es wahrscheinlich, dass diese Substanz im smektischen Zustand ebenso wie die vorangehende dielektrisch negativ ist, im Gegensatz zum nematischen Zustand. Dies könnte darauf beruhen, dass hier etwa je zwei Moleküle einander entgegengesetzt parallel stehen, ein astatisches Paar bildend, oder etwa dadurch, dass querstehende Dipole bei der höheren Ordnung stärkere Wirkung ergeben können. Ganz sicher erscheint allerdings auch der Schluss auf ein dielektrisch negatives Raumelement nicht, denn möglicherweise ist diese Orientie-



Fig. 1. *p*-Azoxybenzoesäureäthylester ohne Feld.



a



b

Fig. 2. Dasselbe im elektrischen Felde.

a Zwischen gekreuzten Nicols fast in Auslöschungsstellung.

b Nur mit Polarisator (Schwingungsrichtung parallel zum Spalte).

rung eine sekundäre, durch die Anisotropie des mechanischen Widerstands oder durch verschiedene Beeinflussung der Grenzflächenspannungen durch das Feld oder ähnliche Ursachen hervorgerufen.

Bei den beiden anderen Substanzen, die in nematischem Zustand (cholesterisch) untersucht worden waren, ist infolge der geringen Beweglichkeit im smektischen Zustand keine deutliche Beeinflussung bei 1000 Volt zu beobachten. Nur bei Entstehen im Feld ist die Ordnung der Ellipsen parallel zu den Kraftlinien meist deutlich. Das Vorzeichen der dielektrischen Anisotropie lässt sich also auch hier nicht bestimmt angeben. Des weiteren haben wir noch versucht, die Wirkung des elektrischen Feldes auf die elektrolytischen Stoffe, die in wässeriger Lösung Mesophasen bilden (vgl. Mitteilung IV), sowie die zur smektischen Phase geschmolzenen Seifen zu untersuchen. Die stets dabei auftretende Elektrolyse verhinderte aber eine solche Beobachtung, weil die entstehenden Gasblasen stets dauernde Umlagerungen verursachten.

In den früheren Untersuchungen über die Orientierung der Mesophasen durch das Magnetfeld hatte sich das Raumelement stets als magnetisch positiv ergeben, d. h. die Raumelementachse stellt sich parallel zu den Kraftlinien. Wir konnten dies bei weiteren Stoffen bestätigen: Äthoxybenzalamidozimtsäureäthylester, Äthoxybenzalamino-α-methylzimtsäureäthylester und Äthoxybenzalamino-α-methylzimtsäureaktivamylester. Die Methode war die mikroskopische Beobachtung der Substanz zwischen Objektträger und Deckglas. Zur Felderzeugung diente ein grosser Magnet nach Dubois.

Die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohol.

VI. Geschwindigkeitskoeffizienten.

Von

S. Kilpi.

(Eingegangen am 15. 5. 29.)

Inhaltsverzeichnis.

1. Einleitung.

Die Geschwindigkeit der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohol bei der Bildung von Äthylchlorid ist von der Elektrolytkonzentration abhängig[1]). Diese Abhängigkeit liess sich mit der von Debye und Hückel[2]) entwickelten Formel für die Abhängigkeit der Ionenaktivität von der Elektrolytkonzentration darstellen. Wir sind somit in der Lage, das Integrieren der Geschwindigkeitsdifferentialgleichung dieser Reaktion genauer als vorher auszuführen.

Die von uns früher berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten der genannten Reaktion sind annäherungsweise richtig, wenn der Geschwindigkeitskoeffizient der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohol sich während der Reaktion so wenig verändert, dass er beim Integrieren als konstant anzunehmen ist. Dies ist um so mehr der Fall, je weniger die Konzentration der Chlorwasserstoffsäure sich während der Reaktion verändert. Deshalb hat man in weniger Alkohol enthaltenden Wasser-Alkoholgemischen und bei niedrigen Konzentrationen (0·1 norm. bis $^1/_1$ norm.) von Chlorwasserstoffsäure die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion sicherer bestimmen können.

Im folgenden wird die Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten ausgeführt mit Berücksichtigung der Veränderung des Ge-

---

[1]) Vgl. die früheren Untersuchungen von Kilpi über die fragliche Reaktion. Sie sind hier numeriert angegeben, um unsere Behandlung derselben zu erleichtern: Z. physikal. Chem. **86**, 427. 1914 (I). Ann. Acad. Scient. Fenn. A **16**, 3. 1920 (II). Ann. Univ. Fenn. Aboensis A **1**, 4. 1923 (III). Acta Chem. Fenn. **2**, 3. 1929 (IV). Z. physikal. Chem. **141**, 424. 1929 (V). [2]) Debye und Hückel, Physikal. Ztschr. **24**, 185, 305. 1923. Hückel, Physikal. Ztschr. **26**, 93. 1925.

schwindigkeitskoeffizienten der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohol während der Reaktion. Zugleich sind wir imstande zu prüfen, bis wie weit man diesen Geschwindigkeitskoeffizienten beim Integrieren als konstant annehmen kann.

Die meisten der in diesem Zusammenhang angewandten Geschwindigkeitsmessungen sind schon vor zwei, einige vor drei Jahren ausgeführt worden. Die Ausführung der Messungen ist jetzt ein wenig anders und zuverlässiger als damals. Weil die Genauigkeit jener älteren Messungen jedoch für den vorliegenden Zweck als genügend anzusehen ist, sollen sie hier mit angeführt werden[1]).

2. Geschwindigkeitsgleichungen.

Die Geschwindigkeit der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Alkohol kann in Chlorwasserstoffsäurelösung durch die Gleichung (Abh. I und II):

$$\frac{dz}{dt} = C_1 (B - z)^2 - C_2 z \tag{1}$$

dargestellt werden, wenn B die ursprüngliche Konzentration[2]) der Chlorwasserstoffsäure und z die Abnahme der Chlorwasserstoffkonzentration nach Verlauf der Zeit t bedeuten, und wenn mit C_1 der Geschwindigkeitskoeffizient der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohol und mit C_2 der Geschwindigkeitskoeffizient der Zersetzung von Äthylchlorid bezeichnet wird.

In alkalichloridhaltiger Lösung ist die Gleichung:

$$\frac{dz}{dt} = C_1 (B - z)(A + B - z) - C_2 z, \tag{2}$$

wenn ausser den vorigen Bezeichnungen A die Konzentration des zugesetzten Alkalichlorids bedeutet.

Gemäss der Komplexbildungstheorie von Brönsted[3]) wird unter Anwendung der Formel von Debye und Hückel[4]) der Geschwindigkeitskoeffizient C_1 der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Alkohol in Lösungen uni-univalenter Elektrolyte mit Hilfe der Gleichung (Abh. V):

$$\lg C_1 = \lg C_1^{(0)} - \frac{2A' \sqrt{c}}{1 + \alpha' \sqrt{c}} + B'c - \lg \left[\frac{1 + 0{,}002\, m w_1}{\frac{m}{c} d_0} \right] \tag{3}$$

---

[1]) Eine wiederholte Bestimmung solcher Koeffizienten, welche zum weiteren Vergleich nötig sind, ist im Gange. [2]) Wenn nichts anderes gesagt, wird hier die Konzentration pro Liter Lösung gerechnet. [3]) Brönsted, Z. physikal. Chem. **102**, 169. 1922. **115**, 337. 1925. [4]) Debye und Hückel, loc. cit.

dargestellt. Mit C_1 und $C_1^{(0)}$ sind die Geschwindigkeitskoeffizienten bei den Elektrolytkonzentrationen von c und 0 bezeichnet. c und m sind die Konzentrationen in Molen pro Liter Lösung bzw. pro 1000 g Lösungsmittel[1]), w_1 und d_0 das mittlere Molekulargewicht und das spez. Gewicht des Lösungsmittels, während A' und α' Konstanten der Formel von DEBYE und HÜCKEL sind.

Die Formel wurde zunächst in bezug auf den Gleichgewichtskoeffizienten $\frac{C_2}{C_1}$ verifiziert. Daraus kann man schliessen, dass sie auch für C_1 gilt, weil C_2 sich unabhängig von der Elektrolytkonzentration als konstant erwiesen hat.

Dieser früher angeführte Beweis für die Konstanz des C_2 ist als provisorisch anzusehen, weil wir die Integration nach obigem bisher nicht genau ausführen konnten. Durch den folgenden wird der Beweis präzisiert.

Mit diesem Vorbehalt wird jetzt bei der Integration der Geschwindigkeitsgleichung (1) bzw. (2) die Gleichung (3) angewendet.

Wenn der Ausdruck $\lg \left[\frac{1 + 0{\cdot}002\, m w_1}{\frac{m}{c} d_0}\right]$, welcher nur bei grösseren Konzentrationen mehr bemerkbar wird, hier unberücksichtigt bleibt, ist C_1 für Chlorwasserstoffsäurelösungen mit

$$C_1 = C_1^{(0)} e^{-2{\cdot}303 \left[\frac{2A'\sqrt{B-z}}{1+\alpha'\sqrt{B-z}} - B'(B-z)\right]} \tag{4}$$

auszudrücken.

Durch Einsetzen dieses Ausdrucks in die Geschwindigkeitsgleichung (1) erhält man:

$$\int_0^z \frac{F_{e^{(B-z)}}\, dz}{(B-z)^2 - \left(\frac{C_2}{C_1}\right)_0 z F_{e^{(B-z)}}} = C_1^{(0)} t, \tag{5}$$

wenn

$$F_{e^{(B-z)}} = e^{2{\cdot}303 \left[\frac{2A'\sqrt{B-z}}{1+\alpha'\sqrt{B-z}} - B'(B-z)\right]} \tag{6}$$

---

[1]) Im Ausdrucke $\frac{2A'\sqrt{c}}{1+\alpha'\sqrt{c}}$ und in $B'c$ soll c eigentlich die halbe ionale Konzentration darstellen. Der Übersichtlichkeit halber bei den Rechnungen wird sie hier, wie die Molkonzentration, mit c bezeichnet, weil sie in bezug auf Lösungen uni-univalenter Elektrolyte gleich der Molkonzentration ist. Bei der Untersuchung der Reaktion in Lösungen mehrwertiger Elektrolyte, welche Untersuchung im Gange ist, ist es nötig, für sie eine besondere Bezeichnung anzuwenden.

geschrieben wird. Die Gleichung (5) gilt, wenn $z=0$ bei $t=0$ ist. $\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_0$, der Wert des Gleichgewichtskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung, welcher Wert unter dem Integralzeichen vorkommt, wird mit Hilfe der Gleichung:

$$\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_{B-\zeta} = \left(\frac{C_2}{C_1}\right)_0 F_{e(B-\zeta)} \tag{7}$$

aus $\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_{B-\zeta}$, dem Wert des Gleichgewichtskoeffizienten bei der Konzentration $B - \zeta$ in der Gleichgewichtslage, erhalten[1]). In der Gleichung (5) kommen also unter dem Integralzeichen ausser z nur bekannte oder berechenbare Koeffizienten vor, weshalb wir die Unbekannte $C_1^{(0)}$ in der Gleichung explicite haben.

Wie durch einen Vergleich mit dem durch Quadratur der Kurven zu erhaltenden Resultat konstatiert wurde, war die Integration dieser Gleichung in allen untersuchten Fällen bis auf die vierte Nummer des Geschwindigkeitskoeffizienten richtig, wenn $F_{e(B-z)}$ zu einer Taylorschen Reihe nach steigenden Potenzen von z bis zum ersten Glied mit z entwickelt wurde:

$$F_{e(B-z)} = F_{e(B)} \left\{1 - 2{\cdot}303 \left[\frac{A'}{\sqrt{B}\,(1 + \alpha' \sqrt{B})^2} - B'\right] z + \cdots \right\}. \tag{8}$$

In bezug auf eine alkalichloridhaltige Chlorwasserstoffsäurelösung wird gemäss der Geschwindigkeitsgleichung (2) erhalten:

$$\int\limits_0^z \frac{F_{e(A+B-z)}\,dz}{(B-z)(A+B-z) - \left(\frac{C_2}{C_1}\right)_0 z F_{e(A+B-z)}} = C_1^{(0)} t. \tag{9}$$

Bei der Herleitung obiger Gleichungen ist die Ätherbildung aus Äthylchlorid und Alkohol[2]) nicht in Rechnung gebracht worden, weil sie wegen analytischer Schwierigkeiten nicht gemessen werden konnte. Weil die Spaltung des gebildeten Äthers durch Chlorwasserstoff nach Villiers[3]) schon durch wenig Wasser verhindert wird und in Wasser-Alkoholgemischen deshalb nicht beachtet werden braucht, wirkt die Ätherbildung nur auf die zu erhaltenden Werte von C_2 ein. Dieser soll während der Reaktion konstant verbleiben trotz der Ätherbildung.

---

[1]) Wie in den vorigen Abhandlungen, wird die gebildete Äthylchloridmenge bei der Gleichgewichtslage mit ζ bezeichnet. [2]) Villiers, Ann. Chim. Phys. (5) **21**, 73. 1880. C. r. **136**, 1551. **137**, 54. 1903. [3]) Villiers, C. r. **136**, 1552. 1903.

Auf C_1 wirkt die Bildung von Äther nicht ein, vorausgesetzt, dass die Alkoholkonzentration und das Lösungsmittel während der Reaktionszeit dadurch nicht nennenswert verändert werden. Auf den von den letztgenannten Veränderungen verursachten Einfluss auf C_1 muss man um so mehr Rücksicht nehmen, je grösser die Äthylchloridkonzentration und die damit zusammenhängende Ätherbildung während der Reaktion wird. So ist dies der Fall z. B. bei grösseren Elektrolytkonzentrationen. Die Untersuchung von diesen ist im Gange, und sollen dabei die letztgenannten Verhältnisse zur näheren Behandlung kommen.

3. Geschwindigkeitskoeffizienten.

Die Geschwindigkeitskoeffizienten der fraglichen Reaktion wurden mit Hilfe der Gleichungen (5) bzw. (9) ausgerechnet. Zugleich verglichen wir die so erhaltenen Werte mit den Werten, welche man erhält, wenn bei der Integration mit C_1 wie mit einer Konstante gerechnet wird.

In der Tabelle 1 sind die Werte angegeben, welche man nach meiner ersten diesbezüglichen Untersuchung[1]) für eine $^1/_2$ norm. Chlorwasserstofflösung bei $\mathfrak{N}_a \sim 0{\cdot}25$ und bei einer Temperatur von ungefähr 110° erhält. Mit $C_1^{(B-\zeta)}$ wird hier der Wert von C_1 bei der Chlorwasserstoffkonzentration $B - \zeta$ in der Gleichgewichtslage bezeichnet, welcher Wert aus dem nach der Gleichung (5) zu erhaltenden $C_1^{(0)}$ mit Hilfe der Gleichung (4) zu berechnen ist[2]). Auch C_2 ist der durch diese Integration erhaltene Wert. Dagegen sind C_1' und C_2' solche Werte, welche mit der Annahme, dass C_1 während der Reaktion konstant sei, erhalten werden.

Tabelle 1. Chlorwasserstoffsäure; $\mathfrak{N}_a \sim 0{\cdot}25$.

T in Grad	B	t	ζ	$C_1^{(B-\zeta)} \cdot 10^3$	$C_1' \cdot 10^3$	$C_2 \cdot 10^3$	$C_2' \cdot 10^3$
109·7	0·5000	255	0·0354	0·768	0·74	1·74	1·68
111·1	0·5061	240	0·0417	0·982	0·95	2·10	2·05
109·7	0·5000	450	0·0535	0·835	0·81	1·89	1·82
109·7	0·5000	610	0·0628	0·870	0·84	1·97	1·89
110·9	0·5061	742	0·0720	0·932	0·91	2·01	1·95
110·4	0·5025	1·880	0·0805	—	—	—	—
110·5	0·5042	2·674	0·0816	—	—	—	—

[1]) Loc. cit. [2]) Die bei der Rechnung angewandten Werte der Koeffizienten sind (Abh. V, S. 439):

$$\begin{cases} 2A' = 2{\cdot}274 \\ a' = 1{\cdot}393 \\ B' = 0{\cdot}214. \end{cases}$$

Die letztgenannten sind innerhalb 3 bis 4% gleich gross wie die entsprechenden genaueren $C_1^{(B-\zeta)}$ und C_2. Diese Ungenauigkeit ist nicht grösser, als die von den Versuchsfehlern verursachte.

Dass die Werte von $C_1^{(0)}$ und C_2 während der Reaktion konstant sind, ist aus der Tabelle 2 zu ersehen, wo die Werte der Koeffizienten, auf die Temperatur 110° reduziert, angegeben sind[1]).

Tabelle 2. Chlorwasserstoffsäure. $\mathfrak{N}_a \sim 0{\cdot}25$; $B = 0{\cdot}5$; $T = 110°$.

x	$C_1^{(0)} \cdot 10^3$	$C_2 \cdot 10^3$
0·0354	3·85	1·78
0·0417	4·20	1·94
0·0535	4·19	1·93
0·0628	4·37	2·01
0·0720	4·08	1·88

Weil die Konzentration sich verhältnismässig wenig während der Reaktion verändert, muss man von verschieden konzentrierten Lösungen ausgehen, um zu prüfen, ob $C_1^{(0)}$ und C_2 von der Konzentration unabhängig konstant sind.

In den zu diesem Zweck anwendbaren Messungen war $\mathfrak{N}_a$ bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen nicht genau gleich gross. Aber die Wasser- und Alkoholmengen sind in diesen Messungen gesondert gemessen worden ($[H_2O]$ und $[C_2H_5OH]$ in der Tabelle 13), weshalb die Geschwindigkeitskoeffizienten zu dem Wasser-Alkoholgemisch $\mathfrak{N}_a = 0{\cdot}25$ reduziert werden können, weil die Zusammensetzung nahe bei $\mathfrak{N}_a = 0{\cdot}25$ liegt.

Die respektiven Geschwindigkeitskoeffizienten sind in der Tabelle 3 angegeben. Die $\mathfrak{N}_a$-Werte, auf welche sich die zur Interpolation zu demselben Wasser-Alkoholgemisch $\mathfrak{N}_a = 0{\cdot}25$ angewendeten Werte der Koeffizienten beziehen, sind mit einem Sternchen versehen. Ausser den Chlorwasserstoffsäurelösungen wurden einige natriumchloridhaltige Chlorwasserstofflösungen zum Vergleich genommen[2]).

[1]) Die Temperaturkoeffizienten (Abh. I, S. 442) wurden aufs neue bestimmt, weil in dieser Wasser-Alkoholmischung die Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten bei 96·5° wegen der in diesem Falle verhältnismässig geringen Abnahme der Chlorwasserstoffkonzentration während der Reaktion schwierig genau auszuführen ist. Nach den Bestimmungsergebnissen (S. 208) erhält man für die Temperaturkoeffizienten:

$$\begin{cases} \alpha_{C_1^{(0)}} = 0{\cdot}735 \cdot 10^4 \\ \alpha_{C_2} = 0{\cdot}482 \cdot 10^4. \end{cases}$$

[2]) Bei den hier vorkommenden Konzentrationen können auch für alkalichloridhaltige Lösungen die oben erwähnten Werte der Koeffizienten A' und a' zur Anwendung kommen (Abh. V, S. 442).

Tabelle 3. **Chlorwasserstoff- und natriumchloridhaltige Chlorwasserstofflösungen.**

$\mathfrak{N}_a$	T in Grad	B	A	$\varkappa$	$C_1^{(B-\zeta)}\cdot 10^3$	$C_1'\cdot 10^3$	$C_2\cdot 10^3$	$C_2'\cdot 10^3$
0·2524	108·2	0·2466	—	0·0119	0·887	0·863	1·765	1·711
0·2516	109·3	0·4950	—	0·0420	0·870	0·848	2·014	2·013
0·2530	109·9	0·4915	—	0·0417	0·884	0·851	2·067	1·990
0·2555	109·8	0·9900	—	0·1460	0·824	0·813	2·129	2·089
0·2564	108·9	0·4950	0·5000	0·0742	0·746	0·744	1·762	1·751
0·2568*	108·3	0·4909	0·5000	0·0740	0·753	0·749	1·729	1·723
0·2492*	107·4	0·4740	0·4903	0·0609	0·643	0·642	1·772	1·760

$C_1^{(B-\zeta)}$ und C_1', sowie C_2 und C_2' stimmen bei allen Konzentrationen so gut miteinander überein, dass man C_1 in Anbetracht der Versuchsfehler bei der Integration annäherungsweise als konstant annehmen kann.

Durch Reduzieren auf 110° C und zu der Wasser-Alkoholmischung $\mathfrak{N}_a = 0{\cdot}25$ werden die in der Tabelle 4 angegebenen Werte für $C_1^{(0)}$ und C_2 erhalten. Es ist kein Gang des $C_1^{(0)}$ bzw. C_2 in bezug auf die Elektrolytkonzentration bemerkbar.

Tabelle 4. **Chlorwasserstoff- und natriumchloridhaltige Chlorwasserstofflösungen.** $\mathfrak{N}_a = 0{\cdot}25$; $T = 110°$.

B	A	$C_1^{(0)}\cdot 10^3$	$C_2\cdot 10^3$
0·2466	—	4·26	2·08
0·4950	—	4·52	2·16
0·4915	—	4·23	2·16
0·9900	—	4·40	2·31
0·4950	0·5000	4·42	2·06
0·4740	0·4903	4·74	2·15

Mit der Zunahme der Alkoholmenge der Mischung wird der Unterschied zwischen den in verschiedener Weise berechneten Werten der Koeffizienten grösser. Bei $\mathfrak{N}_a = 0{\cdot}5$ ist die Übereinstimmung jedoch zum annähernden Vergleich leidlich gut, wie aus der Tabelle 5 ersichtlich[1]).

[1]) Es wurden die früher mitgeteilten Werte der Koeffizienten A', α' und B' bei 96·5° (Abh. V, S. 443) angewendet:

$$\left\{\begin{aligned} 2A' &= 3{\cdot}42 \\ \alpha' &= 1{\cdot}60 \\ B' &= 0{\cdot}23 \end{aligned}\right\} \quad \begin{aligned} \mathfrak{N}_a &= 0{\cdot}50 \\ T &= 96{\cdot}5°. \end{aligned}$$

Tabelle 5. Chlorwasserstoff- und natriumchloridhaltige Chlorwasserstofflösungen.

$\mathfrak{N}_v$	T in Grad	B	A	$\varkappa$	$C_1^{(B-\zeta)}\cdot 10^3$	$C_1'\cdot 10^3$	$C_2\cdot 10^3$	$C_2'\cdot 10^3$
0·494	96·8	0·1002	—	0·0094	1·147	1·01	0·254	0·223
0·497	95·7	0·1003	0·1500	0·0142	0·670	0·63	0·262	0·245

In der Tabelle 6 finden sich die diesbezüglichen Werte $C_1^{(0)}$ und C_2 auf 96·5° reduziert[1]). Ausserdem sind in dieser Tabelle einige, bei ungefähr 110° bestimmte Werte in demselben Wasser-Alkoholgemisch, auf 110° reduziert, angegeben.

Tabelle 6. Chlorwasserstoff- und natriumchloridhaltige Chlorwasserstofflösungen.

$\mathfrak{N}_a$	T in Grad	B	A	$C_1^{(0)}\cdot 10^3$	$C_2\cdot 10^3$
0·494	96·5	0·1002	—	4·74	0·247
0·497	96·5	0·1003	0·1500	5·43	0·264
0·494	110	0·1015	—	28·04	0·705
0·494	110	0·2530	—	27·72	0·734

Auch in diesem Falle sind $C_1^{(0)}$ und C_2 unabhängig von der Elektrolytkonzentration konstant.

C_2 erweist sich somit nach den Tabellen 4 und 6 von ungefähr 0·1 norm. bis $^1/_1$ norm. als konstant (vgl. S. 198). Die Konstanz von C_2 konnte deshalb schon früher festgestellt werden, weil, wie wir aus dem obigen sehen, die Veränderung der Chlorwasserstoffsäure während der Reaktion bei $\mathfrak{N}_a = 0·25$ bei den untersuchten Konzentrationen so klein ist, dass die dadurch verursachte Veränderung von C_1 beim Integrieren unberücksichtigt bleiben konnte. Die Konstanz von C_2 ist in Übereinstimmung mit der Theorie von Brönsted (vgl. Abh. V, S. 436).

Die in derselben Weise berechneten, im folgenden nötigen Werte der Koeffizienten bei 110° sind:

$$\left\{\begin{aligned} 2A' &= 3·50 \\ \alpha' &= 1·61 \\ B' &= 0·23 \end{aligned}\right\} \quad \begin{aligned} \mathfrak{N}_a &= 0·50 \\ T &= 96·5°. \end{aligned}$$

Der Wert von B' ist bei den hier vorkommenden Konzentrationen von untergeordneter Bedeutung.

[1]) Die Werte der Temperaturkoeffizienten sind nach den hier ausgeführten Messungen:

$$\left\{\begin{aligned} \alpha_{C_1^{(0)}} &= 0·809 \cdot 10^4. \\ \alpha_{C_2} &= 0·476 \cdot 10^4. \end{aligned}\right.$$

Wenn der Alkoholgehalt grösser als 50 Molprozent ist, muss wegen der dann auch bei verdünnten Chlorwasserstofflösungen stattfindenden, verhältnismässig grossen Abnahme der Chlorwasserstoffkonzentration die Veränderung von C_1 bei der Integration berücksichtigt werden. Das ist der Fall z. B. bei $\mathfrak{N}_a = 0{\cdot}65$ und bei $\mathfrak{N}_a = 0{\cdot}79$, in denen die nachstehend wiedergegebenen Messungen ausgeführt worden sind.

Die Werte von A', α' und B' wurden in früher beschriebener Weise (Abh. V, S. 443 und 444) aus den bei $\mathfrak{N}_a = 0{\cdot}25$ bestimmten Koeffizienten berechnet. Die zur Berechnung von A' und α' angewandten Werte der Dielektrizitätskonstante, sowie die erhaltenen A', α' und B' sind in der Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7.

$\mathfrak{N}_a$	D_{25}	$D_{96\cdot5}$	$2A'$	α'	B'
0·650	32·6	24·3	4·38	1·70	0·195
0·789	29·3	21·8	4·89	1·80	0·148

Mit Hilfe der respektiven Geschwindigkeitsmessungen, welche wir später in einem anderen Zusammenhang vorlegen werden, wurde konstatiert, dass diese durch Reduzieren erhaltenen Werte mit den durch reaktionskinetische Messungen zu erhaltenden annäherungsweise übereinstimmen. Die durch Reduzieren erhaltenen Werte der Koeffizienten sollen hier angewandt werden, weil die Bestimmung derselben durch Geschwindigkeitsmessungen in diesen mehr Alkohol enthaltenden Gemischen schwieriger und deshalb unsicherer als bei $\mathfrak{N}_a = 0{\cdot}25$ ist. Denn die Reaktion geht in den mehr Alkohol enthaltenden Gemischen so weit, dass die Elektrolytkonzentration in der Gleichgewichtslage klein bleibt, sogar wenn konzentrierte Chlorwasserstofflösungen zur Untersuchung benutzt werden. Wenn man sehr konzentrierte Lösungen zur Untersuchung nimmt, machen sich ausserdem die sekundären, die Untersuchung komplizierenden Einflüsse (z. B. wegen der grösseren Äthylchloridmenge verursacht) mehr geltend, weshalb die Bestimmung der Koeffizienten unsicherer wird.

Insbesondere ist dies der Fall in bezug auf B', weil dessen Wirkung nur in konzentrierten Elektrolytlösungen bemerkbar wird. Andererseits sind die bei den angeführten Messungen vorkommenden Elektrolytkonzentrationen so klein, dass der Einfluss von B' auf die Resultate vernachlässigt werden kann. Es wird jedoch der Vollständigkeit halber die Wirkung von B' mit den obigen durch Reduzieren erhaltenen Werte in Rechnung gezogen.

In der Tabelle 8 sind die nach den in Wasser-Alkoholmischung $\mathfrak{N}_a = 0{\cdot}65$ früher (Abh. III) ausgeführten Messungen zu erhaltenden Werte wiedergegeben.

Tabelle 8. Chlorwasserstofflösungen. $\mathfrak{N}_a = 0{\cdot}65$; $T = 96{\cdot}3°$.

B	t	x	$\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_{B-\zeta}$	$C_1^{(0)} \cdot 10^3$	$C_2 \cdot 10^3$
0·3049	440	0·0434	0·0934	19·1	0·200
0·3049	912	0·0755	0·0934	18·5	0·196
0·3049	5·350	0·1767	0·0934	—	—

Die einander entsprechenden Werte von $C_1^{(B-\zeta)}$ und C_1', sowie von C_2 und C_2' für diese Wasser-Alkoholmischung und für die Wasser-Alkoholmischung $\mathfrak{N}_a = 0{\cdot}79$ (nach Tabelle 16) sind in der Tabelle 9 angegeben. Die Werte unterscheiden sich so viel voneinander, dass beim Integrieren der Geschwindigkeitsgleichung (1) bzw. (2) in diesen Fällen die Veränderung von C_1 während der Reaktion berücksichtigt werden muss.

Tabelle 9. Chlorwasserstofflösungen.

$\mathfrak{N}_a$	T in Grad	B	x	$C_1^{(B-\zeta)} \cdot 10^3$	$C_1' \cdot 10^3$	$C_2 \cdot 10^3$	$C_2' \cdot 10^3$
0·65	96·3	0·3049	0·0434	2·14	1·27	0·200	0·118
0·65	96·3	0·3049	0·0934	2·08	1·26	0·196	0·117
0·79	96·5	0·1143	0·04291	13·61	5·79	0·0922	0·0392

4. Die Reaktionsgeschwindigkeit und die elektrometrisch gemessene Aktivität von Chlorwasserstoffsäure in Beziehung zur Zusammensetzung des Wasser-Alkoholgemisches.

Die hier angegebenen Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten mögen zu einem vorläufigen, orientierenden Vergleich dienen (vgl. Anm. 1, S. 197). Es ist von Interesse zu sehen, wie die Geschwindigkeit von der Zusammensetzung des Wasser-Alkoholgemisches abhängig ist. Besondere Aufmerksamkeit soll auf $C_1^{(0)}$ gerichtet werden, weil bei diesem Wert die Elektrolytwirkung ausgeschaltet worden ist und die Wirkung des Lösungsmittels deshalb besser hervortreten dürfte.

Nach der Tabelle 10, wo die Geschwindigkeitskoeffizienten, auf 96·5° reduziert, zusammengestellt worden sind, wächst $C_1^{(0)}$ sehr bedeutend mit der Zunahme des Alkohols in der Mischung. Auch der zu der 0·1 norm. Lösung mit der Gleichung (4) reduzierte $C_1^{(0{\cdot}1)}$ wächst in derselben Richtung, doch langsamer als $C_1^{(0)}$.

Tabelle 10. $T = 96{\cdot}5°$.

N_a	$[C_2H_5OH]$	$[H_2O]$	$C_1^{(0)} \cdot 10^3$	$C_1^{(0{\cdot}1)} \cdot 10^3$	$C_2 \cdot 10^3$
0·250	9·2	27·8	0·882	0·301	0·74
0·495	13·4	13·8	5·08	1·02	0·256
0·650[1]	15·0	8·1	18·8	2·42	0·198
0·789	16·0	4·3	53·5	5·73	0·092

Dass C_1 mit der Alkoholkonzentration und C_2, wie auch aus der Tabelle ersichtlich, dabei kleiner wird, kann zum Teil als von der Veränderung der Alkohol- bzw. Wasserkonzentration verursacht erklärt werden. Aber $C_1^{(0)}$ und $C_1^{(0{\cdot}1)}$ wachsen viel schneller als in Proportion zu $[C_2H_5OH]$. Dies ersieht man aus der Tabelle 11, wo ausser anderen, im folgenden zu besprechenden Werten, die Werte C_1 dividiert durch die Molkonzentration des Alkohols $\left(\frac{C_1}{[C_2H_5OH]}\right)$ in den verschiedenen Wasser-Alkoholgemischen angegeben sind. Es wird hier die Molkonzentration als solche genommen, weil wir die respektiven Assoziationsverhältnisse nicht kennen.

Tabelle 11.

N_a	d_0	γ_0	$\frac{V_a^{(N_a)}}{V_a^{(0{\cdot}25)}}$	$\frac{V_r^{(N_a)}}{V_r^{(0{\cdot}25)}}$	$\frac{C_1^{(0)} \cdot 10^4}{[C_2H_5OH]}$	$\frac{C_1^{(0{\cdot}1)} \cdot 10^4}{[C_2H_5OH]}$	$\frac{C_2 \cdot 10^4}{[H_2O]}$
0·25	0·9224	1·95	1	1	0·96	0·328	0·266
0·495	0·8646	3·76	4·23	3·92	3·79	0·76	0·185
0·65	0·8370	6·84	14·9	13·2	12·5	1·61	0·244
0·79	0·8166	14·0	65·7	34·3	32·5	3·58	0·214

$\frac{C_1^{(0)}}{[C_2H_5OH]}$ und $\frac{C_1^{(0{\cdot}1)}}{[C_2H_5OH]}$ wachsen sehr merkbar bei der Veränderung des N_a von 0·25 zu 0·79. Das erstgenannte wird dabei 30mal grösser. Dagegen nimmt $\frac{C_2}{[H_2O]}$ in diesen Wasser-Alkoholgemischen mit der Zunahme des Alkoholgehalts kaum merkbar ab. Weil jedoch der letztgenannte Wert nicht direkt zu messen war, soll er hier nicht näher diskutiert werden.

[1]) Die Temperatur war in diesem Falle 96·3°. Wegen des kleinen Unterschieds werden die Koeffizienten nicht auf 96·5° reduziert, weil uns für diesen Fall noch nicht die respektiven Temperaturkoeffizienten zur Verfügung stehen.

Die Geschwindigkeit der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohol (C_1) wird also kleiner beim Zunehmen des Wassergehalts des Reaktionsgemisches, wie es in bezug auf mehrere andere Reaktionen konstatiert worden ist[1]).

Nach Kilpi (Abh. V) veränderte sich C_1 in demselben Wasser-Alkoholgemisch mit der Elektrolytkonzentration proportional zu dem Produkt der elektrometrisch bestimmten Wasserstoff- und Chlorionenaktivität. Es war deshalb von Interesse zu untersuchen, ob die Veränderung von C_1 mit der Zusammensetzung des Wasser-Alkoholgemisches in irgendwelcher Beziehung zu der elektrometrisch in verschiedenen Wasser-Äthylalkoholgemischen bestimmten Aktivität der Chlorwasserstoffsäure steht.

Aus den bei 25° ausgeführten Messungen von Harned und Fleysher[2]) hat Scatchard[3]) die Aktivität der Chlorwasserstoffsäure in verschiedenen Wasser-Alkoholgemischen mit Anwendung der Formel von Debye und Hückel berechnet. Es wurden von uns hier zum Vergleich die von Scatchard für verschiedene Wasser-Alkoholgemische berechneten γ_0 angewendet. Diese Werte sind von Scatchard aus den in verschiedenen Wasser-Alkoholgemischen bei 25° gemessenen, zur unendlichen Verdünnung reduzierten Werte E_0 der EMK der Zelle $Pt, H_2/HCl, AgCl/Ag$ mit Hilfe der Gleichung

$$0{\cdot}1183 \lg \gamma_0 = E_{0 \text{ in Wasser}} - E_0$$

berechnet worden. γ_0 stellt das Verhältnis der bis zu unendlicher Verdünnung reduzierten Aktivität der Chlorwasserstoffsäure in der respektiven Wasser-Alkoholmischung zu derjenigen in Wasser dar, wenn man die Konzentration auf 1000 g Lösungsmittel bezieht. Die zu den von uns studierten Wasser-Alkoholgemischen graphisch interpolierten Werte γ_0 sind in der Tabelle 11 angegeben.

Um die mit den fraglichen Geschwindigkeitskoeffizienten vergleichbaren Werte φ_0 zu erhalten, bei denen die Konzentration pro Liter Lösung gerechnet wird, wurden die Werte γ_0 durch das spez. Gewicht d_0 des Lösungsmittels dividiert. Die Werte φ_0^2, deren Beziehung zu der fraglichen Reaktionsgeschwindigkeit in verschiedenen

[1]) Ley, Z. physikal. Chem. 18, 391. 1895. Goldschmidt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28, 3221. 1895. Der reaktionshemmende Einfluss des Wassers ist nachher in bezug auf mehrere, verschiedenartige Reaktionen von Goldschmidt, Wegscheider, Bredig, Fraenkel, Lichty, Kailan, Tubandt, Millar u. a. beobachtet worden.
[2]) Harned und Fleysher, J. Amer. Chem. Soc. 47, 82. 1925. [3]) Scatchard, J. Amer. Chem. Soc. 47, 2098. 1925.

Wasser-Alkoholgemischen auf Grund der genannten, in bezug auf die Elektrolytwirkung beobachteten Beziehung von Interesse ist, sind in der Tabelle 11 mit den Werten $\frac{C_1^{(0)}}{[C_2H_5OH]}$ in verschiedenen Wasser-Alkoholgemischen verglichen worden. Es kamen dabei folgende Bezeichnungen zur Anwendung:

$$\begin{cases} V_a^{(N_a)} = (\varphi_0^{(N_a)})^2 \\ V_r^{(N_a)} = \frac{C_1^{(0)}}{[C_2H_5OH]}, \end{cases}$$

wo mit dem Index (N_a) das respektive Wasser-Alkoholgemisch angegeben wird.

Die Werte V_a und V_r vergrössern sich sehr stark mit der Zunahme von N_a, wie die in der Tabelle angegebenen Verhältniszahlen $V_a^{(N_a)} : V_a^{(0 \cdot 25)}$ bzw. $V_r^{(N_a)} : V_r^{(0 \cdot 25)}$ zeigen. Die Zunahme dieser Werte ist von derselben Grössenordnung und stehen sie zueinander in merkbarer Beziehung. Vollständige Deckung dieser Werte darf wohl nicht erwartet werden, weil es noch unbekannte Faktoren gibt, von denen diese miteinander verglichenen Aktivitätsgrössen wahrscheinlich in verschiedener Weise abhängig sind.

Z. B. ist nach der Theorie von BRÖNSTED[1]) der reaktionskinetische Aktivitätsfaktor von der Aktivität des kritischen Komplexes abhängig, welche Aktivität auch von dem Lösungsmittel abhängig ist, während dieser Faktor in den elektrometrisch gemessenen Aktivitätswerten nicht vorkommt.

Auch soll hier die Veränderung der Assoziation mit der Zusammensetzung des Lösungsmittels berücksichtigt werden. Denn die fragliche Reaktionsgeschwindigkeit ist ausser von anderen möglichen Einflüssen der Assoziation in einer speziell auf diese Reaktion sich beziehenden Weise von der Assoziation des Alkohols abhängig, weil Alkohol selbst an der Reaktion teilnimmt.

Ausserdem ist noch zu bemerken, dass die fraglichen, miteinander zu vergleichenden Werte bei verschiedenen Temperaturen gemessen worden sind. Die Beziehung dieser Aktivitätswerte zueinander scheint von der Temperatur abhängig zu sein. Untersuchungen über die Abhängigkeit der fraglichen Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur in verschiedenen Wasser-Alkoholgemischen sind im Gange.

---

[1]) BRÖNSTED, loc. cit.

5. Messungsergebnisse.

Ausser einigen von Herrn U. H. Puranen neulich ausgeführten Messungen sind die meisten in den Tabellen 13 bis 16 ausgeführten Messungen in früher angegebener Weise vor zwei, einige vor drei Jahren ausgeführt worden, obgleich sie erst in diesem Zusammenhang vorgelegt werden.

Die Bezeichnungen in den Tabellen weichen wegen der neuen Berechnungsmethode ein wenig von den früher angegebenen ab.

Tabelle 12.

T in Grad	$\mathfrak{N}_a$	$2\,A'$	α'	B'
110	0·25	2·274	1·393	0·214
96·5	0·25	2·219	1·382	0·214
110	0·50	3·50	1·61	0·23
96·5	0·50	3·40	1·60	0·23
96·5	0·65	4·38	1·70	0·195
96·5	0·79	4·89	1·80	0·148

Tabelle 13. Chlorwasserstofflösungen. $\mathfrak{N}_a \sim 0{\cdot}25$.

$[C_2H_5OH]$	$[H_2O]$	T in Grad	B	t	$\varkappa$	$\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_c$	$C_1^{(0)}\cdot 10^3$	$C_2\cdot 10^3$
9·17	27·16	108·2	0·2466	310	0·0119	1·990	3·52	1·765
9·17	27·16	108·9	0·2466	5·540	0·0253	1·937	—	—
9·17	27·27	109·3	0·4950	300	0·0420	2·316	4·211	2·014
9·17	27·27	108·4	0·4950	7·110	0·0728	2·449	—	—
9·17	27·10	109·9	0·4915	300	0·0417	2·337	4·273	2·067
9·17	27·10	109·7	0·4915	5·500	0·0740	2·357	—	—
9·17	26·73	109·8	0·9900	300	0·1460	2·583	4·465	2·129
9·17	26·73	110·7	0·9900	5·220	0·2310	2·495	—	—
9·08	27·38	89·8	0·5090	720	0·0122	5·41	0·379	0·429
9·08	27·38	94·7	0·5090	10·200	0·0483	4·40	—	—

Tabelle 14. Natriumchloridhaltige Chlorwasserstofflösungen. $\mathfrak{N}_a \sim 0{\cdot}25$.

$[C_2H_5OH]$	$[H_2O]$	T in Grad	B	A	t	$\varkappa$	$\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_c$	$C_1^{(0)}\cdot 10^3$	$C_2\cdot 10^3$
9·17	26·60	108·9	0·4950	0·5000	300	0·0742	2·363	4·062	1·762
9·17	26·60	109·8	0·4950	0·5000	7·110	0·1355	2·283	—	—
9·17	26·54	108·3	0·4909	0·5000	300	0·0740	2·298	4·100	1·729
9·17	26·54	107·9	0·4909	0·5000	7·200	0·1322	2·333	—	—
9·00	27·13	107·4	0·4740	0·4903	302	0·0609	2·753	3·507	1·772
9·00	27·13	108·3	0·4740	0·4903	7·200	0·1148	2·660	—	—

Tabelle 15. Chlorwasserstoff- und natriumchloridhaltige Chlorwasserstofflösungen. $\mathfrak{N}_a \sim 0{\cdot}50$.

$[C_2H_5OH]$	$[H_2O]$	T in Grad	B	A	t	x	$\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_c$	$C_1^{(0)} \cdot 10^3$	$C_2 \cdot 10^3$
13·38	13·75	96·8	0·1002	—	1·180	0·0094	0·2213	4·940	0·254
13·38	13·75	96·4	0·1002	—	9·970	0·0520	0·2262	—	—
13·38	13·57	95·7	0·1003	0·1500	1·166	0·0142	0·3910	4·863	0·262
13·38	13·57	96·0	0·1003	0·1500	10·000	0·0359	0·3848	—	—
13·38[1]	13·75	109·3	0·1015	—	265	0·01130	0·1085	25·63	0·669
13·38[1]	13·75	108·0	0·1015	—	6·815	0·03648	0·1158	—	—
13·38[1]	13·75	108·7	0·1015	—	11·280	0·03670	0·1145	—	—
13·32[1]	13·69	109·5	0·2530	—	270	0·0431	0·1653	26·00	0·707
13·32[1]	13·69	109·0	0·2530	—	6·540	0·1139	0·1697	—	—
13·32[1]	13·69	109·6	0·2530	—	9·390	0·1157	0·1630	—	—

Tabelle 16. Chlorwasserstofflösung. $\mathfrak{N}_a = 0{\cdot}79$.

$[C_2H_5OH]$	$[H_2O]$	T in Grad	B	t	x	$\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_c$	$C_1^{(0)} \cdot 10^3$	$C_2 \cdot 10^3$
16·00	4·30	96·5	0·11423	900	0·04291	0·006780	53·5	0·0922
16·00	4·30	96·5	0·11423	7·170	0·08959	0·006780	—	—

Mit $C_1^{(0)}$ wird der Geschwindigkeitskoeffizient bei unendlicher Verdünnung, und mit $\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_c$ der Gleichgewichtskoeffizient bei der Elektrolytkonzentration c in der Gleichgewichtslage bezeichnet.

Bei der Ausrechnung kamen die in der Tabelle 12 angegebenen Werte der Koeffizienten A', a' und B' zur Anwendung. Die Berechnung derselben ist oben dargestellt worden (S. 203).

Zusammenfassung.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohol wurde in den 25 und 50 Molprozent Alkohol enthaltenden Wasser-Alkoholgemischen bei ungefähr 96·5° und 110°, sowie in den 65 und 80 Molprozent Alkohol enthaltenden Gemischen bei 96·5° gemessen.

Die Gleichungen für die Berechnung der fraglichen Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten wurden aufgestellt mit Berücksichtigung der während der Reaktion stattfindenden Veränderung des Geschwindigkeitskoeffizienten C_1 der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohol.

[1]) Von Herrn Puranen gemessen worden.

Wenn $N_a < 0{\cdot}5$, kann man bei den untersuchten Konzentrationen von Chlorwasserstoffsäure C_1 bei der Integration als konstant annehmen, um als Näherungswerte brauchbare Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten zu erhalten. Aber bei grösserem Alkoholgehalt verändert sich C_1 dermassen während der Reaktion, dass diese Veränderung bei der Integration berücksichtigt werden muss.

$C_1^{(0)}$, der Geschwindigkeitskoeffizient bei unendlicher Verdünnung, sowie auch der entsprechende $\frac{C_1^{(0)}}{[C_2H_5OH]}$ nehmen mit der Zunahme des Alkoholgehalts der Wasser-Alkoholmischung sehr stark zu.

$\frac{C_1^{(0)}}{[C_2H_5OH]}$ wurde mit der entsprechenden elektrometrisch bestimmten Aktivität von Chlorwasserstoffsäure in verschiedenen Wasser-Alkoholgemischen verglichen.

Dieselbe Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der elektrometrisch gemessenen Aktivität von Chlorwasserstoffsäure, welche bei Veränderung der Elektrolytkonzentration in derselben Wasser-Alkoholmischung beobachtet wurde, scheint bei Veränderung der Zusammensetzung des Wasser-Alkoholgemisches vorzukommen.

Helsinki, Suomi (Finnland), Proped. Agrikulturchem. Lab. d. Univ.
Mai 1929.

Viskosität binärer Systeme mit Guajakol als Komponente.

Von

N. A. Puschin und T. Pinter.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 5. 29.)

Aus den Viskositätsdiagrammen binärer Systeme kann man in den meisten Fällen schliessen, ob die Komponenten im flüssigen Zustande Komplexe bzw. Verbindungen eingehen, oder umgekehrt, einer Dissoziation unterliegen und einfachere Moleküle bilden. Im Falle neuer Verbindungen lassen die Viskositätsdiagramme schliessen, ob die Verbindungen beim Schmelzen in die Komponenten dissoziieren.

Bei der Untersuchung der chemischen Natur flüssiger binärer Systeme bedient man sich oft verschiedener physikalisch-chemischer Methoden, wie z. B. der Bestimmung des spez. Gewichts, der Leitfähigkeit, der Mischungswärme, der inneren Reibung usw. Was die Viskosität binärer Systeme betrifft, hat man diese Eigenschaft schon öfters untersucht. Wenn auch ein grosses Erfahrungsmaterial gesammelt wurde, kann man doch jetzt noch nicht behaupten, dass genaue allgemeine Gesetze auf diesem Gebiete aufgefunden sind.

1. Gewöhnlich nimmt man an, dass in den Kombinationen nicht assoziierter Substanzen die Viskosität eine additive Eigenschaft vorstellt, und umgekehrt, wenn das Diagramm η, c (η = Viskosität, c = Konzentration) eine Gerade darstellt, weist das darauf hin, dass die Komponenten in der Mischung nicht assoziiert sind. Jedoch ist die Viskosität der binären Systeme, die aus nicht assoziierten Stoffen bestehen, sehr selten durch eine Gerade, sondern gewöhnlich durch eine Konkave oder Konvexe gegen die Konzentrationsachse ausgedrückt. Andererseits ist das Diagramm im System Essigsäure—Ameisensäure — zweifellos assoziierten Stoffen — durch eine Gerade ausgedrückt[1]).

2. Es wird angenommen, dass die Bildung eines Minimums oder einer Konvexität gegen die Konzentrationsachse auf dem η, c-Diagramm einer Dissoziation der für die Mischung genommenen assoziierten Substanzen zurückzuführen ist. Und wirklich bemerkt man ein Minimum meistens in jenen Systemen, in welchen wenigstens eine

[1]) Kremann, Gugl und Meingast, Monatsh. Chem. **35**, 1365. 1914.

Komponente ein assoziierter Körper ist. Aber, wie schon oben erwähnt wurde, tritt dasselbe öfters auch in jenen Systemen auf, die aus Stoffen bestehen, welche allen Anzeichen nach in die Reihe der nicht assoziierten Körper gehören. Als Beispiel sollen folgende Systeme erwähnt werden: *m*-Xylol—*o*-Xylol[1]), *m*-Xylol—Dimethylanilin[1]), Methylacetat—Äthylacetat[1]), Benzol—Äthylenchlorid[2]). Und wenn man auch demnach mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit die Erklärung zulassen kann, die man gewöhnlich für die Kurve mit einem Minimum in den Mischungen assoziierter Stoffe annimmt, so ist es sehr schwer zu verstehen, von welcher weiteren Dissoziation man sprechen soll, wenn nicht assoziierte Komponenten verwendet wurden.

3. Am sichersten aufgeklärt ist der Fall der Kurve des dritten Typus des Diagramms η, c, welche durch ein Maximum oder eine Konkavität gegen die Konzentrationsachse charakterisiert ist. Gewöhnlich nimmt man an, dass das Maximum in der Kurve η, c auf die Bildung neuer Komplexe oder auf Verbindungen aus den verwendeten Komponenten in der flüssigen Mischung hinweist. Und wirklich ist es in vielen Fällen bewiesen, dass der Bildung einer bestimmten Verbindung im festen Zustand — einem Maximum auf der Schmelzkurve — ein Maximum in der Viskositätskurve des binären Systems entspricht. In dieser Hinsicht sind die Diagramme, welche N. S. Kurnakov mit seinen Schülern ausarbeitete, besonders anschaulich[3]).

Aber auch hier kann man eine ganze Reihe von Fällen angeben, wo das Viskositätsdiagramm ein sehr deutliches Maximum gibt, während das Schmelzdiagramm ebenso deutlich nur einen eutektischen Punkt zeigt, d. h. die Bildung von nur mechanischen Mischungen im festen Zustand. Dies ist z. B. der Fall im System Triphenylmethan—Antimontribromid[4]), Wasser — Essigsäure, Wasser — Propionsäure,

---

[1]) Kremann, Gugl und Meingast, Monatsh. Chem. **35**, 1365. 1914. [2]) Faust, Z. physikal. Chem. **79**, 97. 1912. [3]) N. S. Kurnakov, Z. anorgan. Chem. **135**, 81. 1924. Vgl. J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**, 558. 1915. **48**, 1658, 1698. 1916. N. Kurnakov und S. Žemčužny, Z. anorgan. Chem. **83**, 481. 1913. N. Kurnakov und N. Efremov, Z. anorgan. Chem. **85**, 401. 1913. N. Kurnakov und Kwjat, Z. anorgan. Chem. **88**, 401. 1914. N. Kurnakov und Holzmann, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **43**, 1905. 1911. N. Kurnakov und Anisimow, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **44**, 1005. 1912. [4]) N. S. Kurnakov und Krotkov, Z. anorgan. Chem. **135**, 95. 1924.

Wasser—Buttersäure[1]), Wasser—Äthylalkohol[2]), Wasser—Methylalkohol[2])[3])[2]) usw.

Nicht weniger charakteristisch sind die Fälle, wo die Schmelzkurve ein deutlich ausgeprägtes Maximum gibt, welches auf die Bildung einer bestimmten Verbindung hinweist, während das Viskositätsdiagramm η, c durch eine Kurve ausgedrückt wird, die gegen die Konzentrationsachse konvex ist — z. B. das System Naphthalin—Trinitrobenzol[4]) — oder durch eine Kurve mit einem Knickpunkt, das System Benzol—Antimontrichlorid[4]). Und wenn man für die zwei letzten Fälle die Erklärung darin suchen kann, dass der kristallinische Komplex beim Schmelzen grösstenteils oder auch vollständig in seine Komponenten zerfällt und letztere weiter in einfachere Moleküle, so ist in den Systemen Wasser—Essigsäure, Wasser—Äthylalkohol, Wasser-Methylalkohol und ähnlichen die entgegengesetzte Erklärung nicht möglich. Man kann hier nicht annehmen, dass sich im flüssigen Zustand Komplexe bilden, die im festen Zustand instabil sind. Letzteres würde bedeuten, dass die Beständigkeit der Komplexe mit der Erhöhung der Temperatur wächst, was nur bei endothermen Verbindungen möglich ist. Bekanntlich wird jedoch die Vermischung des Wassers mit den Alkoholen oder mit der Essigsäure von einem ziemlich bedeutenden positiven Wärmeeffekt begleitet.

Aus dem oben angeführten erkennt man deutlich, dass man bis jetzt noch nicht sagen kann, dass die Frage über den Zusammenhang zwischen dem Diagramm η, c eines binären Systems und seiner chemischen Natur definitiv aufgeklärt ist. Es ist ein weiteres eifriges Sammeln des experimentellen Materials nötig und ein Vergleich des Diagramms η, c in allen Fällen, wo das möglich ist, mit den mittels anderer Methoden erhaltenen Resultaten.

Die Substanzen, welche zur Untersuchung in dieser Arbeit verwendet wurden, sind vorher gut gereinigt worden. Alle Messungen der inneren Reibung sind mittels des Ostwaldschen Viskosimeters ausgeführt, welches nach Faust[5]) modifiziert wurde. Zur Messung des spez. Gewichts diente das Ostwaldsche Pyknometer, das wir ebenfalls etwas modifizierten. Vor den Viskositätsmessungen und der

---

[1]) Tsakalotos, J. chim. phys. **12**, 461. 1914. [2]) Dunstan, Z. physikal. Chem. **49**, 590. 1904. N. Puschin und A. Glagoleva, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**, 100. 1915. [3]) Tammann und Pillsbury, Z. anorgan. Chem. **172**, 243. 1928. N. Puschin uud A. Glagoleva, J. Chem. Soc. London **121**, 2813. 1922. [4]) N. S. Kurnakov, Z. anorgan. Chem. **135**, 85, 88. 1924. [5]) Faust, loc. cit.

Bestimmung des spez. Gewichts wurden die untersuchten Substanzen ungefähr $^1/_2$ Stunde im Thermostat erwärmt bei der Temperatur von 30°, auf welche Temperatur sich alle Untersuchungsresultate der inneren Reibung, die weiter in den Tabellen angegeben sind, beziehen. Um die Mischung vor dem Einfluss der Feuchtigkeit zu schützen, konnte die Luft erst nachdem sie über eine Oberfläche von konzentrierter Schwefelsäure strich, in das Viskosimeter einströmen. Zur Bestimmung der Viskosität wurden immer 10 cm³ Flüssigkeit verwendet. Jede Bestimmung der Viskosität und des spez. Gewichts wurde einige Male kontrolliert.

Die Berechnung der Viskosität ist nach der Formel $\eta = 0{\cdot}008019 \cdot \frac{d \cdot z}{z_0}$ ausgeführt, wo d das spez. Gewicht der Flüssigkeit bei 30° gegen Wasser von 30° bedeutet, z die Zeit des Ausfliessens der Flüssigkeit, z_0 die Zeit des Ausfliessens des Wassers im Viskosimeter bei derselben Temperatur und 0·008019 die innere Reibung des Wassers bei 30° in absoluten Einheiten ausgedrückt[1]). Deswegen sind in den Tabellen alle Werte der Viskosität in absoluten Einheiten ausgedrückt. Die Werte für das spez. Gewicht der Flüssigkeiten, welche in den Tabellen eingetragen sind, beziehen sich auf Wasser von +4° und wurden aus d durch Multiplikation mit 0·9957 (spez. Gewicht des Wassers bei 30°) erhalten.

Die Konzentration der Komponenten in den flüssigen Mischungen ist in allen Tabellen in Molprozent angegeben.

In den meisten Systemen sind die Resultate, welche durch die Untersuchung der Viskosität und des spez. Gewichts erhalten wurden, mit den Zustandsdiagrammen verglichen worden, welche mittels thermischer Analyse erhalten wurden. In den Fällen, wo solche Zustandsdiagramme noch nicht bekannt waren, wurden sie für diese Arbeit von N. Puschin und I. Rykovsky ausgearbeitet (Systeme: Guajakol —Chinolin, Guajakol—Phenylhydrazin, Guajakol—Benzol, Guajakol —Dimethylanilin; ausführlichere Resultate über die Diagramme werden an einer anderen Stelle veröffentlicht werden).

Die Viskositätsmessungen erlauben, wie bekannt, einigermassen die Lösung der Frage über den Assoziationsgrad der Substanz. Dunstan[2]) schlug vor, sich zu diesem Zweck der Grösse $\frac{\eta}{V_M}$ zu be-

[1]) Thorpe und Rodger, Phil. Trans. 185, 449. 1894; umgerechnet von Stöckl (Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, 5. Aufl., S. 135. 1923). [2]) Dunstan, Z. physikal. Chem. 51, 738. 1905.

dienen. KAUFFMANN[1]) schlägt eine bessere Konstante vor: $\frac{\eta}{M^2}$, wo η die Viskosität und M das Molekulargewicht der Substanz ist. Letztere Konstante ist für nicht oder gering assoziierte Substanzen gewöhnlich nicht grösser als $10 \cdot 10^{-7}$, während sie bei Substanzen mit sehr stark ausgedrückter Assoziation, wie bei Säuren, Alkoholen, Phenolen und ähnlichen, gewöhnlich grösser ist als $30 \cdot 10^{-7}$, wenn zur Berechnung der Konstante der Viskositätswert bei 25° genommen ist.

Guajakol schmilzt bei 28·3°; deswegen haben wir seine Viskosität bei 30° bestimmt. Mehrfache Bestimmungen des spez. Gewichts bei dieser Temperatur haben $d_{30°/4°} = 1{\cdot}1236$ ergeben, während die Viskosität $\eta_{30°} = 0{\cdot}0445$ ergab. Auf Grund letzterer Werte ist die Konstante für Guajakol $\frac{\eta_{30°}}{M^2} = \frac{0{\cdot}0445}{124^2} = 29 \cdot 10^{-7}$. Bei 25° wäre sie etwas grösser als $30 \cdot 10^{-7}$, woraus man schliessen kann, dass Guajakol dem Assoziationsgrad nach nahe der Essigsäure liegt, bei welcher die Konstante $\frac{\eta_{25°}}{M^2} = 31{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$ ist.

Um einen Begriff vom Assoziationsgrad der anderen Substanzen zu bekommen, welche in dieser Arbeit untersucht wurden, sind in der Tabelle 1 die Werte der Konstante $\frac{\eta}{M^2}$ angeführt, welche auf Grund unserer Bestimmungen ihrer Viskosität bei 30° berechnet wurden.

Tabelle 1.

Substanz	M	$\eta_{30°} \cdot 10^5$	$\frac{\eta_{30°}}{M^2} \cdot 10^7$
Toluol	92·06	526	6·2
Dimethylanilin	121·1	1·170	8·0
Benzol	78·05	569	9·3
Aceton	58·05	330	9·8
Pyridin	79·05	726	13·2
Methylanilin	107·08	1·550	13·6
Chinolin	129·07	3·100	18·7
o-Toluidin	107·08	3·100	27·1
Guajakol	124·06	4·450	29·0
Anilin	93·07	3·040	35·1
Phenylhydrazin	108·08	10·090	86

[1]) KAUFFMANN, Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution, S. 205ff. 1920.

System: Guajakol-Benzol.

Die Viskosität und das spez. Gewicht des Benzols wurden mehrmals bestimmt. Die erhaltenen Werte stimmen mit den Werten anderer Untersucher ganz gut überein, wie man aus der Tabelle 2 ersehen kann.

Tabelle 2.

	Puschin-Pinter	Thorpe-Rodger[1]	Bingham-Harrison[2]	Meyer-Mylius[3]
η_{30°	0·00569	0·00570	0·00562	0·00564
$d_{30^\circ/4^\circ}$	0·8672			0·8677

Unsere Untersuchung des spez. Gewichts ergab für Benzol = 0·8672, während Meyer-Mylius[3]) den Wert $d_{30^\circ/4^\circ} = 0{\cdot}8677$ erhalten haben.

Die Resultate, welche bei der Untersuchung des spez. Gewichts und der Viskosität verschiedener Mischungen Guajakols mit Benzol erhalten wurden, sind in der Tabelle 3 und in Fig. 1 angeführt.

Fig. 1.

Tabelle 3.

Molprozent Benzol	$d_{30^\circ/4^\circ}$	$\eta_{30^\circ} \cdot 10^4$
0	1·1236	445
10	1·1088	340
20	1·0812	249
30	1·0596	197
40	1·0349	157
50	1·0084	129
60	0·9823	104
70	0·9544	87·3
80	0·9280	74·2
90	0·8997	64·1
100	0·8672	56·9

2. Guajakol-Toluol.

Die Untersuchungsresultate sind in der Tabelle 4 angeführt und in Fig. 2 dargestellt. Für das spez. Gewicht des Toluols gibt Timmer-

[1]) Thorpe-Rodger. In den Tabellen von Landolt-Börnstein finden wir von Stöckl umgerechnete Werte dieser Autoren. Für die Temperatur 19·39° $\eta = 0{\cdot}006591$, und für 32·07° $\eta = 0{\cdot}005525$. Daraus ergibt sich für 30° der Wert $\eta = 0{\cdot}005699$, welcher nahe dem unseren ist. [2]) Bingham-Harrison, Z. physikal. Chem. **66**, 1. 1909. [3]) Meyer und Mylius, Z. physikal. Chem. **95**, 369. 1920. Die Autoren geben für die Fluidität bei 30° den Wert von 177·3, woraus sich $\eta_{30^\circ} = 0{\cdot}00564$ berechnet.

MANNS[1]) an $d_{0°/4°} = 0{\cdot}88442$, und I.C.T.[2]) für 20° $d_{20°} = 0{\cdot}866$. Unsere Bestimmungen ergaben für 30° $d_{30°} = 0{\cdot}8547$.

Die innere Reibung des Toluols beträgt nach den Bestimmungen von PŘIBRAM und HANDL[3]) bei 30° $\eta_{30°} = 0{\cdot}00525$. THORPE und RODGER[4]) fanden bei 30·25° $\eta_{30{\cdot}25°} = 0{\cdot}00523$, und bei 0·26° $\eta_{0{\cdot}26} = 0{\cdot}00764$. Daraus interpoliert sich für 30° $\eta_{30°} = 0{\cdot}00525$. Unsere Bestimmungen ergaben für Toluol den Wert $\eta_{30°} = 0{\cdot}00526$, sehr nahe den oben angeführten Werten.

Tabelle 4.

Molprozent Toluol	$d_{30°/4°}$	$\eta_{30°} \cdot 10^4$
0	1·1236	445
10	1·0994	317
20	1·0757	247
30	1·0454	183
40	1·0158	150
50	0·9961	120
60	0·9687	98·1
70	0·9411	81·5
80	0·9119	70·0
90	0·8833	59·9
100	0·8547	52·6

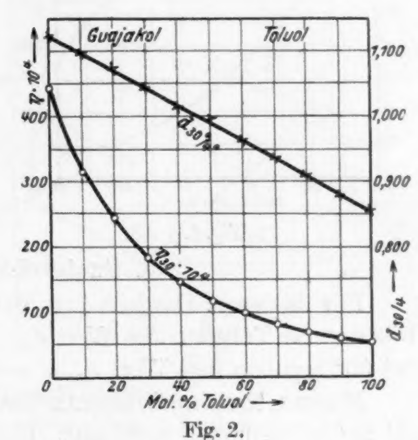


Fig. 2.

3. Guajakol-Aceton.

Für das spez. Gewicht von Aceton werden folgende Werte angegeben: $d_{15°/4°} = 0{\cdot}7971$ (LANDOLT-BÖRNSTEINS Tabellen), $d_{20°/4°} = 0{\cdot}7915$ (I.C.T.), $d_{25°/4°} = 0{\cdot}7866$[5]). Unsere Untersuchungen ergaben für 30° $d_{30°/4°} = 0{\cdot}7781$.

Für die Viskosität führen N. KURNAKOV und I. FINKL[5]) bei 25° den Wert $\eta_{25°} = 0{\cdot}00339$ an. JONES und MAHIN[6]) geben für 0° den Wert $\eta_{0°} = 0{\cdot}00429$, für 25° $\eta_{25°} = 0{\cdot}00346$. Die Extrapolation ihrer Werte ergibt für 30° $\eta_{30°} = 0{\cdot}00330$. Unsere Bestimmungen ergaben für 30° genau dasselbe Resultat: $\eta_{30°} = 0{\cdot}00330$.

---

[1]) TIMMERMANNS, Bull. Soc. chim. Belg. **24**, 244. 1910. [2]) International Critical Tables I. 1926. [3]) PŘIBRAM und HANDL, Wiener Ber. (2) **78**, 113. 1878. In den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN (5. Aufl., S. 144) ist für die spezifische Viskosität bei 30° der Wert $z_{30} = 29{\cdot}3$ angeführt. Daraus wird für die absolute Viskosität der Wert $\eta_{30} = 29{\cdot}3 \cdot 0{\cdot}0179 = 0{\cdot}00525$ berechnet. [4]) THORPE und RODGER, loc. cit. [5]) KURNAKOV, Z. anorgan. Chem. **135**, 97. 1924. [6]) JONES und MAHIN, Amer. Chem. Journ. **41**, 433. 1909.

Die Resultate, welche bei der Untersuchung des Systems Guajakol—Aceton erhalten wurden, sind in der Tabelle 5 angeführt und graphisch in Fig. 3 dargestellt.

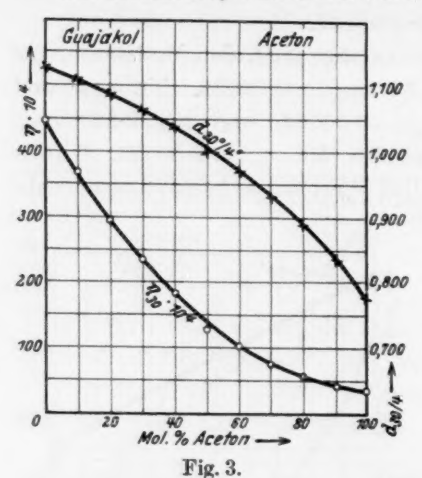


Fig. 3.

Tabelle 5.

Molprozent Aceton	$d_{30°/4°}$	$\eta_{30°} \cdot 10^4$
0	1·1236	445
10	1·1056	367
20	1·0863	295
30	1·0624	235
40	1·0360	182
50	0·9973	126
60	0·9706	103
70	0·9300	75·5
80	0·8896	57·3
90	0·8357	44·0
100	0·7781	33·0

4. Guajakol-Methylanilin.

Für das spez. Gewicht von Methylanilin finden wir in Landolt-Börnsteins Tabellen den Wert $d_{20°/4°} = 0·9863$. Unsere Bestimmungen bei 30° ergaben den Wert $d_{30°/4°} = 0·9725$.

Mussel, Thole u. Dunstan[1]) haben die Viskosität von Methylanilin bei 25° $\eta_{25°} = 0·0202$ bestimmt. Unsere Bestimmungen bei 30° gaben den Wert $\eta_{30°} = 0·0155$, welcher sich von dem oberen Wert mehr unterscheidet, als man für den kleinen Unterschied von 5° erwarten konnte.

Die Resultate, welche bei der Untersuchung des Systems Guajakol—Methylanilin erhalten wurden, sind in der Tabelle 6 angeführt und graphisch in Fig. 4 dargestellt.

Fig. 4.

Tabelle 6.

Molprozent Methylanilin	$d_{30°/4°}$	$\eta_{30°} \cdot 10^4$
0	1·1236	445
10	1·1088	400
20	1·0942	372
30	1·0804	336
40	1·0692	303
50	1·0495	276
60	1·0336	244
70	1·0187	222
80	1·0027	199
90	0·9866	172
100	0·9725	155

[1]) Mussel, Thole und Dunstan, J. Chem. Soc. London **101**, 1012, 1912.

5. Guajakol-Dimethylanilin.

Für das spez. Gewicht von Dimethylanilin bei 20° haben RICHARDS und MATHEWS[1]) den Wert $d_{20°/4°} = 0{\cdot}9555$ angegeben. Unsere Bestimmungen ergaben bei 30° $d_{30°/4°} = 0{\cdot}9477$.

MUSSEL, THOLE und DUNSTAN[2]) haben die Viskosität von Dimethylanilin bei 25° zu $\eta_{25°} = 0{\cdot}01285$ bestimmt. Unsere Bestimmungen ergaben bei 30° den Wert $\eta_{30°} = 0{\cdot}0117$.

Tabelle 7.

Molprozent Dimethylanilin	$d_{30°/4°}$	$\eta_{30°} \cdot 10^4$
0	1·1236	445
10	1·1029	371
20	1·0859	321
30	1·0673	284
40	1·0479	246
50	1·0313	216
60	1·0143	189
70	0·9980	165
80	0·9795	146
90	0·9636	131
100	0·9477	117

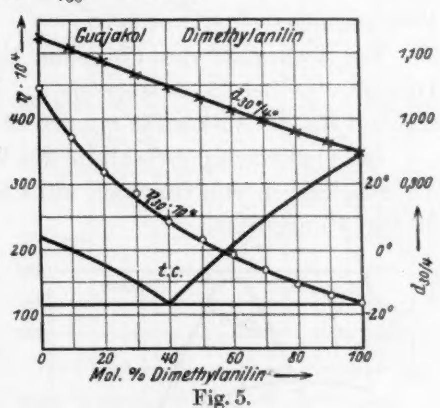


Fig. 5.

6. Guajakol-Phenylhydrazin.

Für das spez. Gewicht des Phenylhydrazins findet man in I.C.T. den Wert $d_{20°/4°} = 1{\cdot}098$. Bei 30° fanden wir für $d_{30°/4°} = 1{\cdot}0902$. Die Viskositätsbestimmung bei 30° gab uns den Wert $\eta_{30°} = 0{\cdot}01009$.

Tabelle 8.

Molprozent Phenylhydrazin	$d_{30°/4°}$	$\eta_{30°} \cdot 10^4$
0	1·1236	445
10	1·1231	595
20	1·1214	821
30	1·1212	1092
40	1·1193	1315
45	1·1179	1465
50	1·1168	1526
60	1·1109	1577
66·7	1·1066	1606
70	1·1045	1554
80	1·1003	1408
90	1·0964	1233
100	1·0902	1009

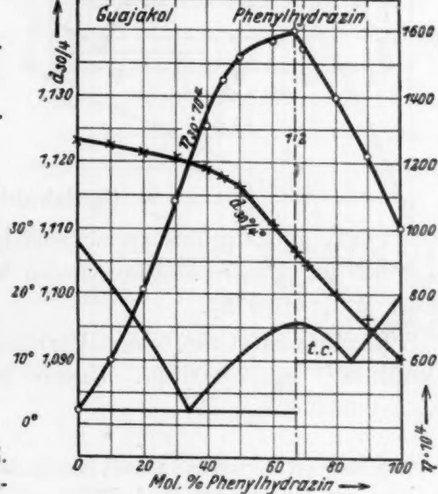


Fig. 6.

[1]) RICHARDS und MATHEWS, Z. physikal. Chem. **61**, 452. 1908. [2]) MUSSEL, THOLE und DUNSTAN, loc. cit.

Die Resultate der Bestimmung des spez. Gewichts und der Viskosität flüssiger Lösungen des Guajakols mit Phenylhydrazin sind in der Tabelle 8 und in Fig. 6 angeführt.

7. Guajakol-Chinolin.

Für das spez. Gewicht des reinen Chinolins führt I.C.T. die Zahl $d_{20^\circ/4} = 1{\cdot}093$ an. Bei 30° beträgt das spez. Gewicht nach unseren Bestimmungen $d_{30^\circ/4^\circ} = 1{\cdot}0830$.

Die Viskosität des Chinolins bestimmten Mussel, Thole und Dunstan[1]). Bei 25° beträgt sie $\eta_{25^\circ} = 0{\cdot}0337$. Unsere Bestimmungen ergaben für die Viskosität $\eta_{30^\circ} = 0{\cdot}0310$.

Die Untersuchungsresultate der Viskosität und des spez. Gewichts der Mischungen von Guajakol mit Chinolin sind in der Tabelle 9 und in Fig. 7 angeführt.

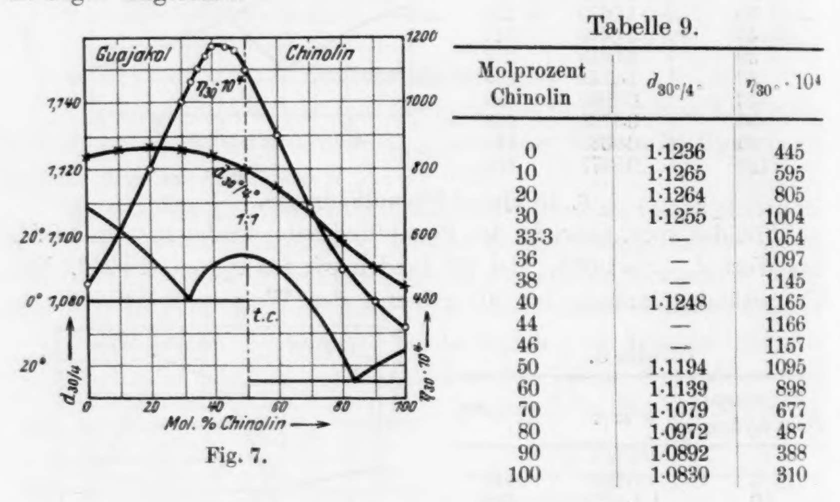


Fig. 7.

Tabelle 9.

Molprozent Chinolin	$d_{30^\circ/4^\circ}$	$\eta_{30^\circ} \cdot 10^4$
0	1·1236	445
10	1·1265	595
20	1·1264	805
30	1·1255	1004
33·3	—	1054
36	—	1097
38	—	1145
40	1·1248	1165
44	—	1166
46	—	1157
50	1·1194	1095
60	1·1139	898
70	1·1079	677
80	1·0972	487
90	1·0892	388
100	1·0830	310

8. Guajakol-Pyridin.

I.C.T. gibt für das spez. Gewicht von Pyridin den Wert $d_{20^\circ/4^\circ} = 0{\cdot}982$ an. Unsere Bestimmungen bei 30° ergaben für Pyridin den Wert $d_{30^\circ/4^\circ} = 0{\cdot}9757$.

Die Viskosität des reinen Pyridins ergab bei Mussel, Thole und Dunstan[2]) $\eta_{25^\circ} = 0{\cdot}00877$. Unsere Bestimmungen ergaben bei 30° $\eta_{30^\circ} = 0{\cdot}00826$.

[1]) Mussel, Thole und Dunstan, loc. cit. [2]) Mussel, Thole und Dunstan, J. Chem. Soc. London **101**, 1008. 1912.

Tabelle 10.

Molprozent Pyridin	$d_{30°/4°}$	$\eta_{30°} \cdot 10^4$
0	1·1236	445
10	1·1184	504
20	1·1111	538
25	1·1068	540
27	1·1050	542
30	1·1025	540
40	1·0906	494
50	1·0770	400
60	1·0609	330
70	1·0422	207
80	1·0190	148
90	0·9955	109
100	0·9757	82·6

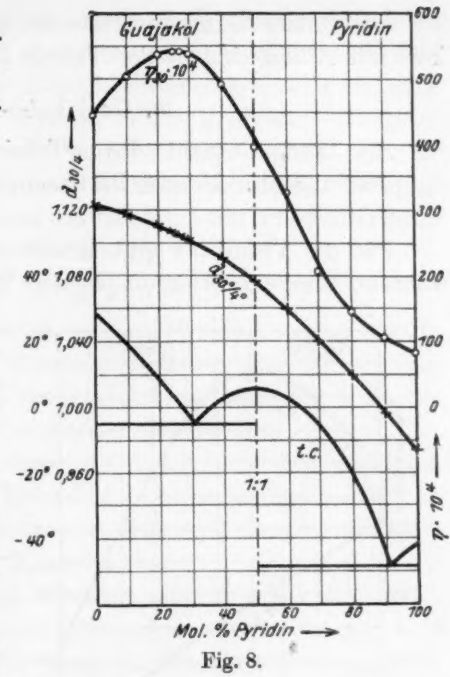


Fig. 8.

9. Guajakol-Anilin.

Für das spez. Gewicht des Anilins ist der Wert $d_{26\cdot2°/4°} = 1\cdot015$ angegeben[1]). Unsere Bestimmungen ergaben für 30° $d_{30°/4°} = 1\cdot0140$.

Für die innere Reibung des Anilins fand WIJKANDER bei 30° $\eta_{30°} = 0\cdot0319$[2]). Unsere Bestimmungen ergaben für Anilin $\eta_{30°} = 0\cdot0304$.

Tabelle 11.

Molprozent Anilin	$d_{30°/4°}$	$\eta_{30°} \cdot 10^4$
0	1·1236	445
10	1·1158	474
20	1·1079	490
30	1·0981	511
35	—	515
40	1·0881	523
45	—	512
50	1·0785	509
55	—	494
60	1·0654	486
70	1·0537	458
80	1·0422	423
90	1·0276	361
100	1·0140	304

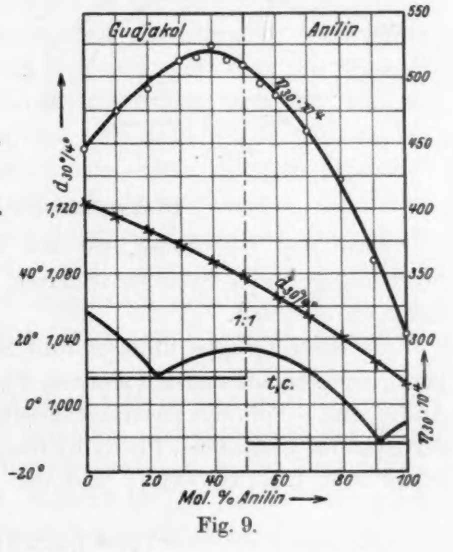


Fig. 9.

[1]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen, 5. Aufl., S. 367. 1923. [2]) Aus LANDOLT-BÖRNSTEINS Tabellen berechnet (5. Aufl., S. 162).

Die Untersuchungsresultate der flüssigen Mischungen des Guajakols mit Anilin sind in der Tabelle 11 und in Fig. 9 angeführt.

10. Guajakol-*o*-Toluidin.

Als spez. Gewicht des *o*-Toluidins führt I.C.T.[1]) den Wert $d_{20°/4°} = 0{\cdot}998$ an. Unsere Bestimmungen bei 30° ergaben für $d_{30°/4°} = 0{\cdot}9910$.

Für die Viskosität gibt BINGHAM[2]) den Wert $\eta_{30°} = 0{\cdot}0318$ an, während unsere Bestimmungen den Wert $\eta_{30°} = 0{\cdot}0310$ ergaben.

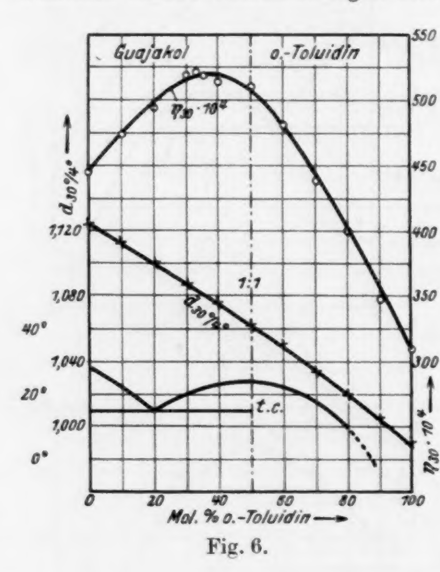


Fig. 6.

Die Untersuchungsresultate der Mischungen von Guajakol mit *o*-Toluidin sind in der Tabelle 12 und in Fig. 10 angeführt.

Tabelle 12.

Molprozent *o*-Toluidin	$d_{30°/4°}$	$\eta_{30°} \cdot 10^4$
0	1·1236	445
10	1·1129	473
20	1·1014	493
30	1·0863	520
34	—	522
36	—	519
40	1·0758	517
50	1·0632	512
60	1·0509	482
70	1·0347	438
80	1·0202	400
90	1·0056	348
100	1·9910	310

Diskussion der Resultate.

Nach den Resultaten, die wir bei der Untersuchung der zehn oben angegebenen Systeme erhalten haben, können wir sie in zwei Gruppen einteilen.

Die erste Gruppe umfasst fünf Systeme, die einerseits aus Guajakol, andererseits aus den Aminen Phenylhydrazin, Chinolin, Pyridin, Anilin und *o*-Toluidin zusammengesetzt sind. Die Schmelzdiagramme der Systeme Guajakol—Phenylhydrazin, Guajakol—Chinolin [N. PUSCHIN und I. RYKOVSKI[3])] und der drei übrigen [N. PUSCHIN und

[1]) International Critical Tables I, 212. 1926.
[2]) BINGHAM, VAN-KLOOSTER und KLEINSPEHN, J. physic. Chem. 24, 1. 1920.
[3]) Die Arbeit ist noch nicht veröffentlicht.

B. VAJIĆ[1])] zeigen insofern eine Ähnlichkeit, da sie alle aus drei Ästen bestehen. Der mittlere Ast, der von den zwei anderen in allen fünf Systemen durch zwei eutektische Punkte getrennt ist, zeigt ein ganz deutliches Maximum, das im System Phenylhydrazin—Guajakol einem Gehalt von 66·7 Molprozent Phenylhydrazin und in den vier übrigen Systemen einem Gehalt von 50 Molprozent jeder Komponente entspricht. Daraus folgt, dass das Guajakol mit Phenylhydrazin in der kristallinischen Phase die Verbindung

$$C_6H_4\,(OCH_3)\;OH\;.\;2\;C_6H_5\;.\;NH\;.\;NH_2$$

eingeht, während mit dem Chinolin, Anilin, Pyridin und *o*-Toluidin Verbindungen äquimolekularer Zusammensetzung gebildet werden. Das letztere war vorauszusehen, da Guajakol ein einwertiges Phenol und die vier letzten Substanzen einwertige Amine sind.

Man muss dabei bemerken, dass der Schmelzpunkt der gebildeten Verbindung in allen fünf Fällen tiefer liegt, als der Schmelzpunkt von Guajakol, während der Schmelzpunkt von Diphenylhydrazinguajakolat sogar tiefer liegt, wie der beider Komponenten.

Die Kurven des spezifischen Gewichts sind in allen diesen Systemen konkav gegen die Konzentrationsachse. Das weist auf eine Kontraktion hin, die bei der Mischung der flüssigen Komponenten stattfindet, und zwar ist sie bedeutender bei den drei ersten Systemen, kleiner im System Guajakol—Anilin und am kleinsten im System Guajakol—*o*-Toluidin. Die Kurve des spez. Gewichts im System Guajakol—Chinolin zeigt sogar ein Maximum bei ungefähr 15 Molprozent Chinolin. Im System Guajakol—Phenylhydrazin zeigt sie bei 50 Molprozent einen deutlichen Knick. Aus dem erhaltenen Versuchsmaterial kann man aber nicht mit Sicherheit schliessen, ob dieser Knick einem neuen Komplex in den flüssigen Mischungen entspricht.

Die Viskositätsdiagramme aller fünf Systeme sind gegen die Konzentrationsachse konkav und zeigen ein deutliches Maximum. Das Hinzufügen von jedem der fünf Amine zum Guajakol vergrössert stark seine Viskosität.

Im System Guajakol—Phenylhydrazin ist die maximale Viskosität fast viermal so gross, wie die von Guajakol und entspricht der Konzentration von 66·7 Molprozent Phenylhydrazin, d. h. der Verbindung $C_6H_4(OCH_3)OH\;.\;2\;C_6H_5NH\;.\;NH_2$, die sich bei der Kristallisation der flüssigen Mischung ausscheidet. Es ist höchstwahrscheinlich, dass die

[1]) N. PUSCHIN und B. VAJIĆ, Monatsh. Chem. 47, 503. 1926.

starke Viskositätszunahme durch die Anwesenheit derselben Verbindung in den flüssigen Mischungen hervorgerufen wird. Nach dem Schmelzdiagramm schmilzt das Diphenylhydrazinguajakolat bei 16° ohne Zersetzung. Es ist klar, dass sich die Verbindung auch bei der Versuchstemperatur (30°) gar nicht oder grösstenteils nicht zersetzt, da das Viskositätsmaximum mit dem Schmelzpunktmaximum genau übereinstimmt.

Ebenso wie die Kurve des spez. Gewichts dieses Systems zeigt auch die Viskositätskurve einen Knick bei 50 Molprozent.

Im System Guajakol—Chinolin ist der Wert der maximalen Viskosität 2·5mal so gross, wie die des Guajakols, und 3·5mal wie die von Chinolin. In den übrigen drei Systemen ist der Wert der maximalen Viskosität fast gleich und ungefähr um 20% grösser, als der von Guajakol.

Es muss noch erwähnt werden, dass in keinem von den vier letzten Fällen das Viskositätsmaximum mit der Ordinate der äquimolekularen Verbindung zusammenfällt. Im System Guajakol—Chinolin liegt es bei 42 Molprozent Chinolin, im System Guajakol—Pyridin bei 27 Molprozent, Guajakol—Anilin bei 40 Molprozent und Guajakol—Toluidin bei 34 Molprozent der zweiten Komponente. Das Maximum ist somit in den erwähnten Systemen um 8 bis 23 Molprozent von der Ordinate der äquimolekularen Verbindung gegen Guajakol verschoben.

Schon Faust und besonders Kurnakov wiesen auf eine ganze Reihe ähnlicher Fälle von Verschiebungen hin, wo das Viskositätsmaximum nicht genau der Konzentration der Verbindung, welche die Erhöhung der Viskosität im System hervorruft, entspricht, sondern mehr oder weniger längs der Konzentrationsachse verschoben ist. Gewöhnlich verläuft die Verschiebung in der Richtung jener Komponente, welche eine höhere Viskosität besitzt. Ganz dasselbe sehen wir auch in allen unseren Fällen.

N. S. Kurnakov erklärt eine solche Verschiebung durch die Dissoziation der bestimmten Verbindung, weil es sich zeigte, dass die Verschiebung des Maximums längs der Konzentrationsachse um so stärker ist, je höher die Temperatur ist. Eine solche Erklärung kann man als sehr wahrscheinlich annehmen.

Tut man das, so folgt, dass die Verbindungen, die einerseits aus Guajakol, andererseits aus Anilin, *o*-Toluidin, Pyridin und Chinolin bestehen, einer starken Zersetzung unterliegen, wofür auch die flachen

Maxima in den Schmelzdiagrammen Guajakol—Anilin und Guajakol —*o*-Toluidin sprechen.

Die Viskositätskurven der zwei letzten Systeme sind so einander ähnlich, dass sie in ihrem ganzen Verlauf fast kongruieren.

Wie wir oben gesehen haben, liegen die Schmelztemperaturen der entstehenden Verbindungen tiefer als die des Guajakols. Deshalb ist die Viskositätszunahme nicht einer schwereren Schmelzbarkeit, sondern am wahrscheinlichsten der grösseren Komplexität der entstandenen Verbindungen zuzuschreiben, deren Existenz in der kristallinischen Phase keinem Zweifel unterliegt.

Die zweite Gruppe umfasst die fünf übrigen Systeme, die aus Guajakol einerseits, aus Benzol, Toluol, Aceton, Mono- und Dimethylanilin andererseits bestehen.

Von dieser Gruppe sind die Schmelzdiagramme nur von Guajakol —Benzol und Guajakol—Dimethylanilin ausgearbeitet worden (N. Puschin und I. Rykovski). Beide bestehen aus zwei Ästen, die sich im eutektischen Punkt schneiden. Sie zeigen klar, dass die Komponenten im kristallinischen Zustand keine Verbindungen eingehen, sondern nur mechanische Gemische bilden. Es ist kein Grund vorhanden, eine Verbindung in der flüssigen Phase zwischen den Komponenten anzunehmen.

Wenn man die chemische Natur von Aceton und die Analogie zwischen *o*-Toluol und Benzol, zwischen Mono- und Dimethylanilin in Betracht zieht, so ist es sehr wahrscheinlich, dass das Guajakol auch mit *o*-Toluol, Aceton und Monomethylanilin keine Verbindungen eingeht.

Die Kurven des spez. Gewichts flüssiger Gemische in den Systemen Guajakol—Aceton und Guajakol—Benzol gehen konkav gegen die Konzentrationsachse. Sie zeigen, dass das Mischen von flüssigem Guajakol mit Aceton oder Benzol von einer beträchtlichen Kontraktion im ersten und von einer geringeren im zweiten Falle begleitet ist.

In den drei übrigen Systemen wird das spez. Gewicht der Mischungen durch fast gerade Linien dargestellt und kann ohne nennenswerten Fehler nach der Mischungsregel berechnet werden.

Die Viskositätsdiagramme dieser fünf Systeme sind alle gegen die Konzentrationsachse konvex, zeigen somit einen scharfen Unterschied den fünf früher erwähnten gegenüber. Der üblichen Anschauung nach spricht das für ein Fehlen von Verbindungen zwischen den Komponenten und für ihre Dissoziation in der Mischung. Das wird auch

durch die thermische Analyse bestätigt, wie wir das für die zwei Systeme Guajakol—Benzol und Guajakol—Dimethylanilin gesehen haben. Wenn man in Betracht zieht, dass das Guajakol als Phenol ziemlich stark assoziiert ist und bei der Lösung in so schwach assoziierten Substanzen wie Benzol, Toluol und die drei anderen sich leicht in einfachere Molekülarten zersetzen kann, so wird es sehr wahrscheinlich, dass die Konvexität dieser Viskositätskurven wirklich durch die Dissoziation der Guajakolmoleküle in der anderen Komponente bedingt wird.

Zusammenfassung.

1. Es sind die Viskosität und das spez. Gewicht von zehn binären flüssigen Systemen untersucht worden, die einerseits aus Guajakol, andererseits aus Phenylhydrazin, Chinolin, Pyridin, Anilin, *o*-Toluidin, Aceton, Benzol, Toluol, Mono- und Dimethylanilin zusammengesetzt sind, und die Resultate mit denen der thermischen Analyse verglichen.

2. Die Verbindungen, welche die ersten fünf Amine mit Guajakol bilden, sind auf den Viskositätskurven durch ein Maximum charakterisiert, dessen Lage zeigt, dass im geschmolzenen Zustand bei 30° die Verbindung mit Phenylhydrazin schwach oder gar nicht, während die vier übrigen beträchtlich dissoziiert sind.

3. Die Viskosität der fünf letzten binären Systeme wird durch gegen die Konzentrationsachse konvexe Kurven ausgedrückt, die zeigen, dass die assoziierten Moleküle von Guajakol in beträchtlichem Masse in der zweiten Komponente dissoziieren.

4. Die Untersuchung des spez. Gewichts ergibt eine Kontraktion für die Mischungen der ersten sieben Systeme und keine nennenswerte Volumveränderung für die drei letzten.

Röntgenuntersuchung über die Bildung von Zinksilicaten.

Von

Adolf Pabst.

(Eingegangen am 29. 5. 29.)

Röntgenographisch lässt sich nachweisen, dass das Zinkorthosilicat sich noch bei etwa 800° innerhalb weniger Tage aus einem gepressten Gemisch von SiO_2 und ZnO bildet. Auch wenn das Gemisch die Zusammensetzung des Metasilicats hat, erhält man beim Tempern nur Anzeichen von Orthosilicatbildung. Die Gitterdimensionen des erhaltenen Orthosilicats sind fast identisch mit denen des Minerals Willemit.

Auf Vorschlag von Prof. V. M. Goldschmidt wurde die Bildung von Zinksilicaten bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen untersucht.

Zur Verwendung kamen reines ZnO (pro analysi, Merck) und amorphes SiO_2, von Herrn Haakon Haraldsen im hiesigen Institut aus Olivin hergestellt. Beide wurden vorher durch Glühen von etwa vorhandenen leichtflüchtigen Verunreinigungen befreit.

Die angewandte Methode bestand darin, Pastillen aus wohlverriebenen Gemischen der Oxyde im Verhältnis des Ortho- und Metasilicates bei verschiedenen Temperaturen mehrere Tage lang zu erhitzen und die Produkte nach der Pulvermethode röntgenographisch zu untersuchen. Zum Vergleich dienten Pulverdiagramme des verwendeten ZnO, von Willemit aus Franklin Furnace, New Jersey, und von SiO_2 bei 900° sowie bei 1400° getempert.

J. D. Hedvall und J. Heuberger[1]) haben gezeigt, dass eine Reaktion zwischen schwerschmelzenden Stoffen schon weit unter ihrem Schmelzpunkt stattfinden kann. G. Tammann hat eine grössere Reihe von Stoffen in bezug auf ihre Reaktionsfähigkeit in festem Zustand untersucht und die Resultate in einer zusammenfassenden Arbeit[2]) dargestellt.

---

[1]) J. D. Hedvall und J. Heuberger, Säureplatzwechsel in festen Phasen, I bis IV: Z. anorgan. Chem. **122**, 181. 1922. **128**, 1. 1923. **135**, 49. 1924. **140**, 243. 1924. [2]) Über chemische Reaktionen in Gemengen fester Stoffe bei erhöhter Temperatur (Z. angew. Chem. **39**, 869 bis 875. 1926).

Gemische von Orthosilicatzusammensetzung.

Gemische von Orthosilicatzusammensetzung zeigen schon nach 22stündigem Tempern bei 945° die ersten Orthosilicatlinien im Pulverdiagramm neben reichlicheren *ZnO*-Linien. Nachdem ein solches Gemisch 4 Tage lang bei 980° getempert ist, zeigt es nur noch Orthosilicatlinien im Pulverdiagramm. Tabelle 1 gibt die Ausmessung eines solchen Diagrammes.

Tabelle 1. Film B—3648. $2\,ZnO + 1\,SiO_2$, 4 Tage bis zu 980° getempert. Kameradurchmesser 57·85 mm. *Fe*-Strahlung.

Int. beob.	$2d-s$ mm	φ'	φ	$\sin^2\varphi = (h^2+hk+k^2)p + l^2q$	$h\,i\,\bar{k}\,l$
s	33·5	33·17	32·17	12 · 0·00639	$2\,2\,\bar{4}\,0$
s	37·6	37·24	36·24	3 · 0·00532 + 9 · 0·00889	$\beta\,1\,1\,\bar{2}\,3$
m	40·5	40·11	39·11	21 · 0·00533	$\beta\,4\,1\,\bar{5}\,0$
st	41·4	41·01	40·01	3 · 0·00642 + 9 · 0·01082	$1\,1\,\bar{2}\,3$
st	44·5	44·07	43·07	21 · 0·00642	$4\,1\,\bar{5}\,0$
s	45·9	45·46	44·46	27 · 0·00531	$\beta\,3\,3\,\bar{6}\,0$
m	50·9	50·41	49·41	27 · 0·00647	$3\,3\,\bar{6}\,0$
s	57·9	57·34	56·34	27 · 0·00531 + 9 · 0·00886	$\beta\,3\,3\,\bar{6}\,3$
s	59·1	58·53	57·53	21 · 0·00642 + 9 · 0·01078	$4\,1\,\bar{5}\,3$
ss	61·7	61·11	60·11	39 · 0·00644	$5\,2\,\bar{7}\,0$
st	64·5	63·89	62·89	27 · 0·00647 + 9 · 0·01083	$3\,3\,\bar{6}\,3$
s	74·1	73·39	72·39	39 · 0·00645 + 9 · 0·01084	$5\,2\,\bar{7}\,3$
s	76·5	75·77	74·77	57 · 0·00647	$7\,1\,\bar{8}\,0$
s	78·7	77·94	76·94	57 · 0·00537 + 9 · 0·00894	$\beta\,7\,1\,\bar{8}\,3$
s	79·3	78·54	77·54	36 · 0·01088	$0\,0\,0\,6$
s	81·5	80·72	79·72	63 · 0·00652	$6\,3\,\bar{9}\,0$
stst	88·3	87·46	86·46	57 · 0·00652 + 9 · 0·01088	$7\,1\,\bar{8}\,3$
m	93·4	92·51	91·51	63 · 0·00656 + 9 · 0·01099	$6\,3\,\bar{9}\,3$

Es bedeutet in den Tabellen $2d$ den gemessenen Abstand zweier gleichwertiger Linien, s die Stäbchendicke, φ' die aus Kameraradius und $2d-s$ berechneten rohen Glanzwinkel, φ die korrigierten bzw. theoretischen Glanzwinkel. Abstände und Winkel sind in Millimeter und Graden angegeben.

In Tabelle 2 ist die Ausmessung der Gitterkonstanten des künstlichen Orthosilicates wiedergegeben. Die Konstanten beziehen sich auf eine rhomboedrische Zelle[1]). Diese Zelle hat einen a-Wert, der das $\sqrt{3}$fache des Wertes für die ursprünglich von Zachariasen[2]) vorgeschlagene Zelle beträgt.

[1]) Geochem. Vert.-Ges. 8, 155. 1926. W. L. Bragg, Proc. Royal Soc. London (A) **113**, 642 bis 657. 1927. [2]) Zachariasen, Norsk. Geol. Tidsskr. **9**, 71. 1926.

Tabelle 2. Film B-3697. $2\,ZnO + 1\,SiO_2$ bei 1010° 5 Tage getempert mit Steinsalz. Kameradurchmesser 57·85 mm. *Fe*-Strahlung $Fe—K_\alpha$ 1·934 Å, $Fe—K_\beta$ 1·754 Å.

Int. beob.	2d—s mm	Steinsalz			φ'	φ	$\sin^2\varphi = (h^2+hk+k^2)p + l^2 q$	$h\,i\,\bar{k}\,l$
		hkl	φ'	φ				
stst	41·5	200	41·10	40·20			Koinzidenz	$11\bar{2}3$
m	44·6				44·17	43·27	21 · 0·00648	$41\bar{5}0$
s	47·8[1]				47·34	46·44		
s	51·0				50·51	49·61	27 · 0·00652	$33\bar{6}0$
m —	53·8	β220	53·28	52·38				
st	59·9	220	59·33	58·16				
s	64·7				64·08	62·84	27 · 0·00647 + 9 · 0·01079	$33\bar{6}3$
m	75·1	222	74·38	73·06				
s	76·7				75·96	74·93	57 · 0·00649	$71\bar{8}0$
s	79·1				78·34	76·98	36 · 0·01076	0006
s	84·2				83·40	82·00		$\beta\,90\bar{9}0$
m	88·3				87·46	86·00	57 · 0·00647 + 9 · 0·01077	$71\bar{8}3$
s	90·5				89·64	88·16	75 · 0·00646	$55\overline{10}0$
s	92.9				92·01	90·50	63 · 0·00647 + 0 · 0·01075	$63\bar{9}3$
m —	95·4				94·49	92·98	81 · 0·00649	$90\bar{9}0$
st	103·1	420	102·11	100·42				

$$\sin^2\varphi = 0{\cdot}00648\,(h^2 + hk + k^2) + 0{\cdot}01077\,(l)^2. \quad a = 13{\cdot}870\ \text{A} \pm 0{\cdot}005\ \text{Å}.$$

$$c = 9{\cdot}318\ \text{Å} \pm 0{\cdot}005\ \text{Å}. \quad \frac{c}{a} = 0{\cdot}6718.$$

Tabelle 3.

Material	Beobachter	a	c	$\frac{c}{a}$
Willemit	C. GOTTFRIED[2]	14·14 A	9·58 Å	0·6775
Willemit	W. ZACHARIASEN[3]	13·86 Å	9·34 Å	0·6739
Willemit, von Franklin Furnace, N. J.	A. PABST	13·925 ± 0·005 A	9·334 ± 0·005 Å	0·6703
Zn_2SiO_4, durch Tempern der Oxyde hergestellt. . . .	A. PABST	13·870 ± 0·005 Å	9·318 ± 0·005 Å	0·6718

[1]) $10\bar{1}1$ von *ZnO*. [2]) C. GOTTFRIED, Über die Struktur der Phenakit-Dioptasgruppe (Neues Jb. Min. (A) **55**, 396. 1927. [3]) W. ZACHARIASEN, Notiz über die Kristallstruktur von Phenakit, Willemit und verwandten Verbindungen (Norsk Geol. Tidsskr. **9**, 71. 1926).

In Tabelle 3 sind die Gitterdimensionen für das künstliche Orthosilicat mit den entsprechenden Werten für Willemit zusammengestellt, alle nach Umrechnung auf eine rhomboedrische Zelle. Der neu ermittelte Wert des Achsenverhältnisses für Willemit liegt tiefer als die der früheren Röntgenbestimmungen, ist aber am nächsten dem von PALACHE und GRAHAM[1]) an klaren Kristallen desselben Fundortes goniometrisch gefundenen Wert von 0·6679.

Die in den ersten drei Tabellen angeführten Daten liefern wohl einen genügenden Beweis dafür, dass es sich hier wirklich um Bildung eines mit dem Willemit kristallographisch identischen Orthosilicates handelt.

Die Dichte des künstlichen Orthosilicates berechnet sich, unter Annahme von $^1/_{16}$ Sauerstoff gleich $1{\cdot}65 \cdot 10^{-24}$ g, für eine 18 Moleküle enthaltende Elementarzelle von 1554 $Å^3$ Inhalt zu 3·957.

Gemische von Metasilicatzusammensetzung.

Die Bildung der Verbindung $ZnSiO_3$ ist in der Literatur mehrfach beschrieben worden. Es war also zu erwarten, dass sich dieses Metasilicat auch beim Tempern von Gemischen der Oxyde in entsprechendem Verhältnis bilden würde. Tabelle 4 gibt die Ausmessung eines Diagrammes von einem getemperten Metasilicatgemisch.

Wie aus der Tabelle zu sehen ist, lassen sich alle Reflexe gut in ein „Willemit"schema einordnen und auch die relativen Intensitäten stimmen gut mit denen für Willemit oder das künstliche Orthosilicat. Ähnliche Diagramme erhält man in dem ganzen Temperaturbereich von 800° bis 1200°. Es scheint also, soweit es sich nach dieser Methode bestimmen lässt, dass das Orthosilicat auch in Gemischen von Metasilicatzusammensetzung, also bei Unterschuss an ZnO oder Überschuss an SiO_2 sich bildet.

Es wurde eine Pastille des Metasilicatgemisches im Acetylen-Sauerstoffgebläse geschmolzen. Wenn die Schmelze in Wasser augenblicklich gekühlt wurde, so erstarrte sie zu Glas, in dem mikroskopisch keine Kristalle wahrzunehmen sind und dessen Pulverdiagramme überhaupt keine Linien aufweisen. Lässt man die Schmelze in der Luft abkühlen, so zeigt die glasige Erstarrungsmasse kleine doppelbrechende Einschlüsse, die aber nicht herausgelöst und optisch bestimmt werden können. Ein Pulverdiagramm dieses Materials zeigt

[1]) PALACHE und GRAHAM, Über die Kristallisation des Willemits (Z. Kristallogr. 53, 332 bis 336. 1913.

Tabelle 4. Film B-3664. $1\,ZnO + 1\,SiO_2$, bei 920° 3 Tage getempert. Kameradurchmesser 57·40 mm. *Fe*-Strahlung.

Int. beob.	$2d-s$ mm	φ'	φ	$\sin^2\varphi = (h^2+hk+k^2)p + (l^2)q$	$h\,i\,\bar{k}\,l$
s	28·7	28·65	27·55	9 · 0·00631	$30\bar{3}0$
s	30·1	30·04	28·94	3 · 0·00640 + 4 · 0·01081	$11\bar{2}2$
m	33·4	33·34	32·24	12 · 0·00642	$22\bar{4}0$
s	37·3	37·23	36·13	3 · 0·00533 + 9 · 0·00890	$\beta\,11\bar{2}3$
s	40·2	40·13	39·03	21 · 0·00532	$\beta\,41\bar{5}0$
st	41·3	41·23	40·13	3 · 0·00648 + 9 · 0·01091	$11\bar{2}3$
st	44·4	44·32	43·22	21 · 0·00646	$41\bar{5}0$
s	45·9	45·82	44·72	27 · 0·00536	$\beta\,33\bar{6}0$
st	50·8	50·71	49·61	27 · 0·00652	$33\bar{6}0$
s	57·7	57·59	56·49	27 · 0·00534 + 9 · 0·00888	$\beta\,33\bar{6}3$
s	58·9	58·79	57.69	21 · 0·00646 + 9 · 0·01080	$41\bar{5}3$
s	61·5	61·39	60·29	39 · 0·00647	$52\bar{7}0$
st	64·2	64·08	62·98	27 · 0·00650 + 9 · 0·01081	$33\bar{6}3$
s	71·7	71·57	70·47	36 · 0·00652 + 9 · 0·01090	$60\bar{6}3$
s	74·2	74·07	72·97	39 · 0·00654 + 9 · 0·01093	$52\bar{7}3$
s	76·2	76·06	74·96	57 · 0·00649	$71\bar{8}0$
s	78·0	77·86	76·76	57 · 0·00536 + 9 · 0·00889	$\beta\,71\bar{8}3$
s	78·8	78·66	77·56	36 · 0·01089	0006
s	80·9	80·75	79·65	63 · 0·00651	$63\bar{9}0$
s	83·7	83·55	82·45	81 · 0·00537	$\beta\,90\bar{9}0$
stst	87·7	87·54	86·44	57 · 0·00652 + 9 · 0·01082	$71\bar{8}3$
s	89·9	89·74	88·64	75 · 0·00651	$55\overline{10}0$
m	92·3	92·13	91·03	63 · 0·00653 + 9 · 0·01078	$63\bar{9}3$
m	94·9	94·73	93·63	81 · 0·00656	$90\bar{9}0$

acht gut messbare Linien, die den stärkeren Willemitlinien entsprechen. Nach 120stündigem Tempern bei 1025° liefert das Material Pulverdiagramme mit 17 Willemitlinien. Scheinbar hat sich beim Tempern aus dem Glas noch mehr Orthosilicat gebildet und der Linienmangel des ersten Diagrammes ist nur auf die starke Verdünnung mit Glas zurückzuführen.

Bei allen hier angewandten Behandlungsweisen der Metasilicatgemische scheint sich also aus ihnen nur das Orthosilicat gebildet zu haben.

Die Umbildung in Abhängigkeit von der Temperatur.

Bei 900° bis 1000° lassen sich die Ortho- wie Metasilicatgemische völlig (abgesehen von einem SiO_2-Überschuss bei dem Metasilicatgemisch) zum kristallisierten Orthosilicat umsetzen durch etwa vier-

tägiges Tempern. Bei ungefähr gleicher Temperungsdauer und niedrigeren Temperaturen werden immer geringere Mengen des Stoffes umgebildet bis bei 750° nach 6tägigem Tempern überhaupt keine Umbildung mehr röntgenographisch wahrzunehmen ist. Der Gang dieser Versuche ist in Tabelle 5 zusammengefasst. Die geringere Umbildung bei niedrigeren Temperaturen gibt sich in der Änderung der Zahl der vermessenen ZnO- und Zn_2SiO_4-Linien wieder.

Tabelle 5.

Temperatur in Grad	Temperungsdauer in Stunden	Orthosilicatgemisch		Metasicliatgemisch	
		ZnO-Linien	Zn_2SiO_4-Linien	ZnO-Linien	Zn_2SiO_4-Linien
920	72	5	20	—	29
890	92	10	13	8	8
845	67	15	5	12	4
800	142	17	3	16	4
750	142	20	—	12	—

Es ist die niedrigste Temperatur bei der sich noch Orthosilicatbildung nachweisen liess nicht die Grenztemperatur dieser Reaktion, denn der Nachweis der Umbildung ist ja von den umgebildeten Mengen abhängig und diese wiederum von der Reaktionsgeschwindigkeit. Es lässt sich also nur sagen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei 800° noch einen endlichen aber mit der Temperatur stark abnehmenden Wert hat. Dieses Resultat ist in Übereinstimmung mit der Angabe von Tammann[1]), dass „die Temperatur des Beginns der Reaktion" zwischen ZnO und SiO_2 775° ist.

Um die Empfindlichkeit der Methode zu prüfen, wurden kleine Quantitäten Willemitpulver einem ungetemperten Metasilicatgemisch zugesetzt. Bei 5% Willemitzusatz waren nur 20 ZnO-Linien zu messen. Bei 10% Willemitzusatz waren 19 ZnO-Linien und 3 Orthosilicatlinien zu messen. Es lassen sich also noch zwischen 5 und 10% Willemit in einem solchen Gemisch nachweisen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. V. M. Goldschmidt für die Anregung zu dieser Arbeit zu danken. Auch Herrn Haakon Haraldsen bin ich für Rat und Hilfe zu Dank verpflichtet.

[1]) Tammann, loc. cit., S. 875.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.

Mai 1929.

Vorläufige Mitteilung.

Über die Orientierung der Moleküle an fester Grenzfläche und über die Reichweite der orientierenden Kräfte.

Von

D. Talmud.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 10. 5. 29.)

1. Eine neue Erscheinung: Extraktion in Wasser unlöslicher Flüssigkeiten durch hydrophile Pulver, die oberflächenaktive Stoffe (Ölsäure) vorher adsorbierten. — 2. Die Übereinstimmung der von J. Traube geschilderten Erscheinung und der unten geschilderten Umkehrung derselben mit den Theorien von P. Rehbinder, Langmuir-Harkins und mit der Regel von K. Fajans. — 3. Bestimmung der Reichweite orientierender Kräfte und die Abhängigkeit von der Menge des adsorbierten oberflächenaktiven Stoffes.

Fügt man dem in Wasser aufgeschlämmten Pulver von $CaCO_3$ oder $BaSO_4$ einen Tropfen Ölsäure zu und giesst dann auf die Oberfläche des Wassers eine beträchtliche Schicht von Benzol, Petroleum, Amylalkohol oder überhaupt irgendeine auf dem Wasser schwimmende Flüssigkeit, so hält das hydrophile Pulver, nachdem alles durchgeschüttelt worden ist, einen beträchtlichen Teil dieser Flüssigkeit zurück. Dabei vergrössert sich das Volumen des Pulvers, bleibt aber dauernd scharf abgegrenzt vom Wasser, wobei die Erscheinung an die Quellung eines unlöslichen Gels erinnert.

Schüttelt man jetzt diese Mischung mit einem Tropfen Mineralsäure oder mit einem Überschuss von Ölsäure durch, so scheidet sich alle Flüssigkeit ab, die vom Pulver zurückgehalten war. Dieses Ausscheiden geht so vor sich, dass im Anfang die ganze Menge des aufgeschwellten Pulvers eine eiförmige Struktur annimmt, indem winzige Tropfen vom Pulver umhüllt werden. Nach und nach steigen die Tropfen an die Oberfläche, und nach einigen Stunden sammelt sich die ganze Flüssigkeit an der Oberfläche des Wassers an, während das Pulver zu Boden sinkt.

Diese Beobachtung machte ich schon vor langer Zeit bei der Untersuchung der Bedingungen des Flotationsvermögens hydrophiler Stoffe. Dieser Vorgang ist eine völlige Umkehrung zur folgenden von J. Traube geschilderten Erscheinung[1]).

[1]) J. Traube, Über Flotation. Metall und Erz, Dezember 1928.

1 cm³ zerkleinerten Bleiglanzes (hydrophobes Pulver) hält unter Wasser einige Kubikzentimeter Benzol zurück. Aber das Hinzufügen eines Tropfens Ölsäure führt zur Ausscheidung des ganzen Benzols.

Zur Erläuterung dieser beiden Beobachtungen ist es unnötig, zu der von Traube vorgeschlagenen Erklärung der Adsorptionsintensität zu greifen. P. Rehbinder hat liebenswürdigerweise meine Aufmerksamkeit darauf gelenkt, dass die oben geschilderten Versuche mit seiner Flotationstheorie gut übereinstimmen. Eine der Folgerungen dieser Theorie lautet: „Körper, welche die absolute Benetzbarkeit stark erniedrigen (zu diesen gehört auch die Ölsäure), werden hauptsächlich von jener festen Grenzfläche adsorbiert, bei der der ‚Polaritäts-

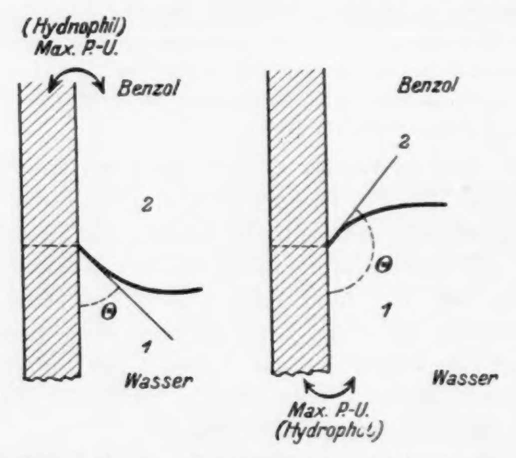


Fig. 1. Polaritätsunterschied und Randwinkel nach Rehbinder.

unterschied'[1]) grösser ist"[2]), d. h.: aus dem Wasser an der hydrophoben Wand, aus dem organischen Lösungsmittel an der hydrophilen Wand (Figur). Folglich, falls die feste Grenzfläche $CaCO_3$ darstellt, wird die Ölsäure aus Benzol adsorbiert, im Falle PbS aus Wasser.

Nach Langmuir-Harkins werden die hydrophilen Gruppen in der monomolekularen Adsorptionsschicht der Ölsäure zur Oberfläche des $CaCO_3$ gerichtet sein. In Benzol jedoch werden die hydrophoben Gruppen „gelöst" sein, was die Ursache ist, dass $CaCO_3$ jetzt besser vom Benzol benetzt wird. In der Adsorptionshülle der Ölsäure auf

[1]) P. Rehbinder, Z. physikal. Chem. **129**, 163. 1927. [2]) Mitteilungen des VI. Allrussischen Physiker-Kongresses, August 1928. Nantschnoje Slowo, Nr. 1, 1929, Wissenschaftliche Grundlagen der Flotationsprozesse.

PbS werden die hydrophoben Gruppen zur Oberfläche von *PbS* gerichtet sein, während die hydrophilen Gruppen „gelöst" sein werden. Deshalb wird jetzt *PbS* nicht mehr von Benzol, sondern von Wasser benetzt.

Dies alles ist nur in dem Falle gültig, wenn die Ölsäure von der festen Oberfläche besser adsorbiert wird als Benzol, wie das bei $CaCO_3$ und *PbS* der Fall ist. Dies stimmt gut mit der Regel von K. Fajans[1]) überein, nach welcher diejenigen Ionen, welche mit dem entgegengesetzt geladenen Ion des Kristallgitters eine unlösliche Verbindung bilden, besser adsorbiert werden (Fall des *Ca*- und *Pb*-Oleats).

Durch Quarz wird nun Benzol nach der Zugabe von Ölsäure nicht extrahiert. Man kann aber auch in diesem Falle die Erscheinung hervorrufen, indem man ein wenig Kalk hinzufügt, der an der Oberfläche des Quarzes $CaSiO_3$ bildet. Dann wird die Ölsäure adsorbiert und die Oberfläche wird hydrophob.

Man kann annehmen, dass ein beträchtlicher Teil des Benzols und der anderen Flüssigkeiten, die $CaCO_3$ benetzen, von den orientierenden Kräften der festen Oberfläche zurückgehalten werden. Deswegen ist es von grossem Interesse, die Reichweite dieser Kräfte festzustellen, die durch die Schichtdicke der benetzenden Flüssigkeit gemessen wird. Zur Feststellung der Schichtdicke ist es unbedingt nötig, die gesamte Pulveroberfläche und die von ihm zurückgehaltene Flüssigkeitsmenge zu kennen.

Für diese Versuche nahm ich $CaCO_3$, das bei Siedetemperatur aus $CaCl_2$ und Na_2CO_3 ausgefällt und sorgfältig von *NaCl* durch Auswaschen befreit wurde. Mit Hilfe des Sedimentometers von Ostwald-Hahn (Zweischenkelflockungsmesser) wurde die Kurve der Fällungsgeschwindigkeit gemessen, woraufhin auf graphischem Wege die Teilchen nach ihrem Radius in vier Fraktionen geteilt wurden. Unter der Annahme, dass die Teilchen die Form von Würfeln mit der Kante $= 2\,r$ besitzen, wurde die Oberfläche des Pulvers berechnet (siehe Tabelle, S. 236).

Zur Bestimmung der Flüssigkeitsmenge, die vom Pulver zurückgehalten wird, wurde 0·5 g $CaCO_3$ (Oberfläche $= 871\ cm^2$) genommen und in $10\ cm^3$ Wasser im Reagensglas aufgeschlämmt. Das Wasser war mit Amylalkohol gesättigt worden, dem aus der Mikropipette

---

[1]) K. Fajans, Ausführliches Handbuch der Photographie, Bd. II, Teil I, S. 633. 1928.

Ausfällungs-geschwindigkeit in Minuten	Gewicht der Fraktion		Radius in Millimeter	Oberfläche in cm^2
	in Gramm	in Prozent		
0—5	1·2058	37·0	0·0294	474
5—15	0·4921	15·1	0·0169	336
15—25	0·6876	21·1	0·00964	823
25—65	0·8734	26·8	0·00249	4049

0·001 cm^3 Ölsäure zugefügt waren (bei einem anderen Versuch 0·025 cm^3). Nach dem Schütteln fügt man aus der Mikrobürette Isoamylalkohol solange hinzu, bis nach erneutem Schütteln auf der Oberfläche keine Schicht freien Amylalkohols mehr erscheint.

Resultate:

I. 0·5 g $CaCO_3$ + 0·001 cm^3 Ölsäure hält 9·48 cm^3 Amylalkohol zurück, was einer Schichtdicke von ungefähr 100 μ entspricht.

II. 0·5 g $CaCO_3$ + 0·025 cm^3 Ölsäure hält 2·50 cm^3 Amylalkohol zurück, was einer Schichtdicke von ungefähr 30 μ entspricht.

Moskau, Aufbereitungsabt. d. Instituts f. angew. Mineralogie und Metallurgie d. Farbmetalle.

Bücherschau.

Handbuch der Experimentalphysik, herausgegeben von W. Wien und F. Harms. Bd. VII/2: Strukturbestimmung mit Röntgeninterferenzen, von Heinrich Ott. Mit 187 Abbildungen. — Gittertheorie der festen Körper, von Karl Ferdinand Herzfeld. Mit 9 Abbildungen. XII + 433 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1928. Preis brosch. M. 37.—, geb. M. 39.—.

H. Ott, Strukturbestimmung mit Röntgenstrahlen.

In einem kurzen historischen Überblick zeigt der Verfasser, wie sich aus den Entdeckungen M. v. Laues neben der Röntgenspektroskopie die Strukturforschung entwickelt hat, deren Entwicklung und Vervollkommnung vor allem an die Namen Bragg, Debye, Scherrer, Hull, Schiebold, Polanyi, Weissenberg, Darwin, Ewald, Waller, Heisenberg, Schrödinger und Wentzel geknüpft ist. Die letzteren haben besonders die Beziehungen der Strukturanalyse zur modernen Quantenmechanik bearbeitet.

Anschliessend an diesen historischen Überblick behandelt der Verfasser zunächst die Streuung der Röntgenstrahlen am Einzelatom. Die drei von der Materie ausgehenden Arten von Sekundärstrahlung, nämlich 1. eine Strahlung mit der ursprünglichen Wellenlänge, 2. die Eigenstrahlung und 3. die Compton-Strahlung werden in sehr eleganter Weise behandelt. Sieht man von der Wechselwirkung der einzelnen Atomdipole untereinander, sowie von der Absorption ab, und nimmt man mit M. v. Laue an, dass die einzelnen Atome des Gitters auf die auffallenden Röntgenwellen mit gestreuten Kugelwellen antworten, die sich kohärent im Aufpunkt zusammensetzen, so lassen sich die Interferenzen am einfachen Translationsgitter rein wellenkinematisch elegant ableiten.

Die erste nicht rein wellenkinematische, dynamische Theorie der Röntgeninterferenzen stammt von Darwin. Ausgehend von der Braggschen Reflexionsanordnung erkannte er, dass dieses Problem nur nach den Methoden der optischen Dispersionstheorie gelöst werden könnte und fand auch die Abweichungen vom Braggschen Gesetz. Die eigentliche dynamische Interferenztheorie der Röntgenstrahlen ist aber von Ewald durch die Ausdehnung seiner Dispersionstheorie der Kristallgitter auf die Röntgenstrahlen entwickelt worden. Sie hat später von Waller eine neue wesentlich vertiefte Fassung und Verallgemeinerung erfahren.

Mit einer experimentellen Prüfung der dynamischen Theorie, sowie der Theorie der Mosaikkristalle schliesst der Verfasser den ausgezeichnet dargestellten theoretischen Teil und wendet sich dann dem technischen Aufbau der röntgenographischen Strukturanalyse zu. Hier werden zunächst in allerdings etwas knapper Form eine Hochspannungsapparatur und verschiedene Röhrentypen beschrieben. Ausführlicher geht der Verfasser auf die Laue-Methode, die Braggsche Ionisationsmethode, die Schieboldsche, sowie die Polanyische Schichtlinienmethode, die Pulvermethoden und die Weissenbergsche Methode ein und demonstriert an Hand zahlreicher Abbildungen verschiedene Aufnahmekameras. Am Schluss dieses Kapitels werden die Intensitätsmessungen der Röntgenreflexe kurz behandelt.

An Hand der Ausführungen über die Ermittlung der Translationsgruppe aus dem Interferenzbild geht der Verfasser näher auf die Deutung der Röntgendiagramme ein. Hierbei beschränkt er sich mehr auf die prinzipiellen Fragen der Auswertung,

die neueren, für die praktische Strukturbestimmung wichtigen, insbesondere graphischen Methoden, werden nicht erörtert. Am ausführlichsten wird dabei die Bezifferung der Pulverdiagramme behandelt. Zum Schluss dieses Kapitels werden dem Leser an Hand einer Tabelle die Translationsgruppen und ihre Auslöschungsgesetze für die einzelnen Kristallsysteme veranschaulicht.

Im Anschluss an die Betrachtungen, die zur Translations- und Basisgruppe führen, gibt der Verfasser eine sehr übersichtliche Zusammenstellung der wichtigsten Strukturen, die durch zahlreiche gute Abbildungen ausgeführter Strukturmodelle veranschaulicht werden. Ausgehend von den Elementen werden die binären Verbindungen vom Typus AX und vom Typus AX_2, ferner die Gitter mit mehr als zwei Atomarten besprochen. Auch der Gitterbau verschiedener organischer Kristalle wird beschrieben, der wertvolle Fortschritte der Stereochemie erwarten lässt.

Die äusserst wichtigen Fragen der Mischkristall- und Legierungsuntersuchungen, sowie die Beziehungen zwischen Kristallbau und chemischer Zusammensetzung werden vom Verfasser ebenfalls sehr ausführlich behandelt. Am Schluss dieses Kapitels wird noch ein sehr interessanter Ausblick auf den röntgenometrischen Nachweis der Ionengitter gegeben.

Eine nicht zu unterschätzende wissenschaftliche und technische Bedeutung hat die röntgenographische Gefügeuntersuchung, auf die der Verfasser im letzten Kapitel kurz eingeht.

Zum Schluss wird noch ein Ausblick gegeben auf die Verwendung der Kathodenstrahlung bei der Strukturuntersuchung. Es ist dies zweifellos eine Methode, die den modernen Strukturforschern noch manche Perspektiven eröffnen wird.

Überblickt man das Ganze, so kann man wohl sagen, dass es dem Verfasser gelungen ist, ein klares und übersichtliches Bild von der Strukturbestimmung mittels Röntgeninterferenzen zu entwerfen. Der besondere Wert der Ottschen Arbeit liegt in der mathematisch und physikalisch ausserordentlich klaren und exakten Darstellung der theoretischen Beziehungen.

K. F. Herzfeld, Gittertheorie der festen Körper.

Der Verfasser teilt die atomistischen Theorien in vier Stufen ein, von denen jede folgende tiefer eindringt, ohne die Ergebnisse der vorangehenden zu verändern.

Auf der ersten Stufe werden formale Differentialgleichungen abgeleitet und für die vorgegebenen makroskopischen Bedingungen integriert (z. B. formale Elastizitätstheorie, formale Thermodynamik).

Die zweite Stufe bringt dann unter allgemeinen Annahmen eine Erklärung der formalen Gesetze (z. B. allgemeine Statistik für die Gesetze der Thermodynamik und allgemeine Gittertheorie für die Gesetze der Elastizität).

Die dritte Stufe liefert unter speziellen Annahmen, die in den vorhergehenden Stufen auftretenden numerischen Konstanten (z. B. van der Waalssche Kräfte in der Thermodynamik, Kompressibilität in der Elastizitätstheorie).

Die vierte Stufe gibt schliesslich eine Erklärung der Eigenschaften der Bausteine aus den Ordnungszahlen.

Im Anschluss an diese einleitenden Betrachtungen beginnt der Verfasser seine Gittertheorie der festen Körper mit der Statik der Kristalle, indem er noch einen kurzen historischen Überblick vorausgehen lässt. Er gibt dabei ein Gleichungssystem für die potentielle Energie an, zunächst für den einfachsten Fall, dass ein

einfach-kubisches Gitter vorliegt und nur sehr kleine Verschiebungen aus der Ruhelage der Gitterpunkte auftreten.

Bei Ausdehnung auf Kristalle allgemeinster Art werden die Verhältnisse noch wesentlich komplizierter. Der Verfasser gibt hier keine näheren Formeln an, sondern verweist auf das grundlegende Werk von M. BORN „Atomtheorie des festen Zustands", wo dieselben unter Annahme von Zentralkräften ausgerechnet sind.

Da die Überlegungen über die statischen Erscheinungen nur für den absoluten Nullpunkt gelten, so müssen wir bei höheren Temperaturen den Einfluss der Schwingungen der Gitterteilchen in Betracht ziehen. Die Gitterdynamik vermag auf Grund allgemeiner thermodynamischer Sätze die spezifische Wärme, Wärmeausdehnung und viele andere Erscheinungen, besonders auch die Gitteroptik formal zu erklären. Bei Annahme von harmonischen Schwingungen erhält man dann die N-Eigenschwingungen (Freiheitsgrade), so dass bei gekoppelten Atomen jede Bewegung als eine Überlagerung von Eigenschwingungen dargestellt werden kann.

Zum Schluss dieses Kapitels wird noch der unharmonische Oszillator eingeführt und auf die Kristalle übertragen, wobei sich der Verfasser hauptsächlich auf die von GRÜNEISEN, BORN u. a. gefundenen Ergebnisse stützt. Durch diese Einführung des unharmonischen Oszillators erhält das Ganze einen mehr quantitativen Charakter.

Zum Schluss behandelt der Verfasser noch das interessante Kapitel der Molrefraktion und gibt einen Ausblick auf die Theorie der möglichen heteropolaren Salze und der Theorie der möglichen Gitter, wonach bei steigender Polarisierbarkeit mit abnehmender Entfernung die zunehmende Polarisationsenergie ein näheres Zusammentreten der einzelnen Teilchengruppen begünstigt (Molekül- und Schichtengitter).

Die HERZFELDsche Arbeit ist besonders für diejenigen Leser zu empfehlen, die sich in das interessante Gebiet der Gittertheorie einarbeiten wollen. Das nähere Studium des formal viel schwierigeren aber grundlegenden BORNschen Werkes, das in der Exaktheit der Darstellung nicht erreicht wurde, ist auch heute noch unbedingte Voraussetzung für ein tieferes Eindringen in die Gittertheorie der festen Körper. *E. Schiebold.*

Die Adsorption, von OTTO BLÜH und NANDOR STARK. Tagesfragen aus den Gebieten der Naturwissenschaften und der Technik. Heft 93 der Sammlung Vieweg. 136 Seiten. Braunschweig 1929.

Die Autoren geben dem allgemein gefassten Titel entsprechend einen Gesamtüberblick über das Gebiet der Adsorption, der als gut gelungen zu bezeichnen ist. Das Hauptgewicht wird auf die Adsorption von Gasen an festen Körpern gelegt. Die kinetischen Theorien der Adsorption werden in historischer Reihenfolge streng entwickelt. Von den Anwendungen der Adsorption in Laboratorium, Technik und Medizin kommen vorwiegend diejenigen zur Sprache, die physikalischer Natur sind, doch werden auch die übrigen zum mindesten erwähnt. Zahlreiche Hinweise auf ein beigegebenes ausführliches Literaturverzeichnis erhöhen den Wert der Schrift. Wünschenswert erschiene mir einiges Eingehen auf die Katalyse, wenigstens soweit, als deren Studium rückwärts auf den Zustand von Adsorbens und Adsorptiv Licht geworfen hat. Beiläufig sei bemerkt, dass der thermodynamische Kreisprozess, der zur Ableitung des GIBBSschen Satzes über die Adsorption dienen soll, irreversibel geführt ist. *Kurt Wohl.*

Physik, ein Lehrbuch für Studierende an den Universitäten und Technischen Hochschulen, von WILHELM H. WESTPHAL. XIV + 536 Seiten mit 471 Abbildungen im Text. Julius Springer, Berlin 1928. Preis brosch. M. 18.—, geb. M. 19.60.

In diesem Buche versucht der Verfasser, den Studierenden eine Einführung in die Physik von heute zu geben. Grundlage bilden die heute als gültig angesehenen Grundgesetze und Hypothesen, aus denen die Einzeltatsachen abgeleitet werden. Die meisten Gebiete finden Berücksichtigung, wenn es auch natürlich immer eine Frage der persönlichen Einstellung ist, welche Erscheinungen ausführlicher, und welche in gedrängterer Form behandelt werden. Sehr zu begrüssen ist es, dass der Autor auch noch kurz auf die modernste Form der Quantentheorie (Fermistatistik, Pauliprinzip) in einem Ergänzungskapitel eingeht, und so den unglücklichen Umstand, dass diese Theorien gerade während der Entstehung des Buches ausgebildet wurden, und also nicht mehr voll mit verarbeitet werden konnten, einigermassen wettzumachen versucht. In einigen technischen Anwendungen lernt der Leser die physikalischen Gesetze und Methoden praktisch zu verwenden und wird gleichzeitig mit den wichtigsten physikalischen Apparaten und ihrem Gebrauch bekannt gemacht.

Das ganze Gebiet ist äusserst klar geordnet und übersichtlich zusammengestellt. Mit grossem pädagogischem Geschick versteht es der Autor, das Interesse des Lesers zu wecken und zu fesseln. Mit dem Fortschreiten stellt das Buch langsam steigernd immer grössere Anforderungen an die Mitarbeit des Lesers, und führt ihn so unmerklich zu selbständigem physikalischen Denken. Eine prägnante, klare Darstellungsweise und eine grosse Zahl ausgezeichneter Figuren und Schemata (neben denen dann allerdings Abbildungen, die anderen Büchern entnommen sind, oft recht bescheiden aussehen und der Illustration leider einen einheitlichen Eindruck rauben) erleichtern die Erreichung dieses Zieles. Auch die grosse Zahl Beschreibungen von Experimenten, wie sie im Unterricht ausgeführt werden, wird, besonders von Selbststudierenden, begrüsst werden.

Dass eine wenigstens oberflächliche Kenntnis der elementarsten Sätze der Differential- und Integralrechnung vorausgesetzt wird, ist in Anbetracht des Leserkreises, an den das Buch sich wendet, verständlich. Der Referent glaubt allerdings, dass in diesem Falle auch die Beschreibung besonders elementarer physikalischer Gebiete (z. B. die einfachen mechanischen Maschinen auf 11 Seiten gegenüber dem D'ALEMBERTschen Prinzip in 10 Zeilen) fortgelassen oder doch bedeutend gekürzt hätte werden können. Das Buch ist zweifellos eine wertvolle Bereicherung unseres Bestandes an Einführungen in die allgemeine Physik und kann auf das angelegentlichste empfohlen werden. *H. Sack.*